

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**  
**LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE & D'ELECTROCHIMIE**

## **THESE**

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN CHIMIE**

*Option : ELECTROCHIMIE*

Par

**M. REGUIG ABDELLATIF**

**Etude Electrochimique des Complexes de Quelques Métaux de  
Transitions Dérivés des Ligands Hydrazides et Hydrazones**

Soutenu le 04 / 07 / 2013

Devant le jury composé de :

Président :	M. TABTI BOUFELDJA	Professeur	Université de Tlemcen
Examineur :	M. ABDERRAHIM OMAR	Maitre de conférences A	Université de Tlemcen
Examineur :	M. BAHMANI ABDELLAH	Maitre de conférences A	USTO- Oran
Examineur :	M. BOURAADA MOHAMED	Maitre de conférences A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M. LARABI LAHCENE	Professeur	Université de Tlemcen
Co-encadreur :	M. HAREK YAHIA	Professeur	Université de Tlemcen

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie de l'Université Abou Bekr Belkaid. Il a été dirigé par Monsieur **LARABI LAHCENE**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail. Qu'il trouve ici toute mon estime et ma profonde gratitude.

Je souhaite également remercier mon Co-encadreur Monsieur **HAREK YAHIA**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a largement contribué au bon déroulement de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **TABTI BOUFELDJA**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **BOURAADA MOHAMED**, Maître de conférences (A) à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait de participer à l'examen de ce travail.

Que Monsieur **BAHMANI ABDELLAH**, Maître de conférences (A) à l'Université de l'USTO - Oran, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **ABDERRAHIM OMAR**, Maître de conférences (A) à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, qui nous a honorés par sa présence comme examinateur dans le jury de cette thèse.

Je ne saurais enfin terminer ces remerciements sans une pensée toute particulière pour Monsieur Mohsen Mahmoud Mostafa, Professeur à l'Université de Mansoura (Egypte), qui a guidé mes premiers pas en chimie de coordination dans mon travail de Magister. Travail qui a constitué une véritable plateforme sur laquelle nous nous sommes appuyés pour poursuivre activement le présent travail de recherche.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui, de près ou de loin, ont permis la réalisation de ce travail, en apportant une contribution sous une forme ou une autre.

## **DEDICACES**

**A tous ceux qui me sont chers**

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION 1

### Chapitre I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Les fonctions sulfonylhydrazine et sulfonylhydrazide	5
1- Synthèse de la fonction sulfonylhydrazine	5
a- Les sulfonylhydrazines aromatiques	5
b- Les sulfonylhydrazines non aromatiques	6
c- Les sulfonylhydrazines substituées	6
➤ Préparation des sulfonylhydrazines alkylées en N <sub>1</sub>	7
➤ Préparation des arylhydrazines	7
2- La réactivité des sulfonylhydrazines	8
a- Réactivité en milieu neutre ou acide : synthèse d'hydrazones	8
3- Les sulfonylhydrazones comme intermédiaires réactionnels	8
II- Propriétés redox des hydrazones	9

### Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE

I. Indications générales	15
II. Préparation des ligands	16
1- Préparation du benzènesulfonylhydrazine	17
2- Préparation du p-toluènesulfonylhydrazine	17
3- Procédure générale pour la préparation des arylsulfonylhydrazones	17
III- Préparation des complexes solides	17
IV- Techniques voltamétriques utilisées	18
1- La voltampérométrie cyclique	19
a- Principe	19
b- Mécanisme de la méthode	21
c- Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible	22
➤ Cas d'un système rapide (réversible)	22
➤ Cas d'un système lent (irréversible)	23
➤ Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)	24
d- Transfert et transport de matière	24
e- Composants des techniques voltamétriques	25
2- La voltampérométrie en mode hydrodynamique	25
a- Expression du courant	26
3- La Coulométrie	27
a- Principe	28

### Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

I- Etude structurale des ligands	29
1- Analyse spectrale	29
a- Analyse par spectroscopie infrarouge	29
b- Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	30
c- Analyse par spectroscopie UV-Visible	30
II- Analyse des complexes	31
1- Complexes du nickel	32

a- Caractérisation spectrale et magnétique	32
2- Complexes du cuivre	34
a- Caractérisation spectrale et magnétique	35
3- Complexes du cobalt	36
a- Caractérisation spectrale et magnétique	37
III- Propriétés électrochimiques des ligands	37
1- Les voltampérogrammes cycliques des ligands dans le DMSO	38
2- Les voltampérogrammes cycliques des ligands dans le DMF	40
IV- Propriétés électrochimiques des complexes	43
1- Complexes du nickel dans le DMSO-TEAP	44
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	44
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	47
c- Electrolyse du complexe dérivé de NBSH	49
d- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Ni(II)	50
2- Complexes du nickel dans le DMSO-TBAP	51
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	52
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	57
c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Ni(II)	62
3- Complexes du nickel dans le DMF-TBAP	62
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	62
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	65
c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Ni(II)	69
4- Complexes du cuivre dans le DMSO-TBAP (0,1 mol/L)	70
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	70
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	74
c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Cu(II)	77
5- Complexes du cuivre dans le DMF-TBAP	77
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	77
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	81
c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Cu(II)	83
6- Complexes du cobalt dans le DMSO-TBAP	84
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	85
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	87
c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Co(II)	90
7- Complexes du cobalt dans le DMF-TBAP	91
a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH	91
b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH	92
c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Co(II)	93
<b>CONCLUSION</b>	<b>96</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>99</b>

## GLOSSAIRE

CV	Voltampérogramme (voltampérométrie) cyclique
DMF	Diméthyle formamide
DMSO	Diméthyle sulfoxyde
DN	Nombre de donneur
DTA	Analyse thermodifférentielle
DTG	Dérivé thermogravimétrique
EC	Electrochimique-chimique
EHN	Electrode d'hydrogène normale
GCE	Electrode de carbone vitreux
IR	Infra-rouge
NBSH (H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> )	Benzenesulphonylhydrazone naphthaldehyde
NTSH (H <sub>2</sub> L <sub>4</sub> )	p-toluenesulphonyl-hydrazone de naphthaldehyde
RDE	Electrode à disque tournant
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SBSH (H <sub>2</sub> L <sub>1</sub> )	Benzenesulphonyl-hydrazone salicylaldehyde
STSH (H <sub>2</sub> L <sub>3</sub> )	p-toluène-sulphonylhydrazone salicylaldehyde
TBAP	Perchlorate de tétra butyle ammonium
TEAP	Perchlorate de tétra éthyle ammonium
TGA (TG)	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane

# *INTRODUCTION*

## INTRODUCTION

Les hydrazides d'acides (1) et leurs hydrazones (2) correspondants, sont connus par leurs activités antituberculeuses [1].



(1)



(2)

Leur mode d'action est attribué à la formation de chélates stables avec les ions de métaux de transition qui catalysent des processus physiologiques [2,3]. Les hydrazones constituent une classe importante de composés qui a reçu beaucoup d'intérêts ces dernières années, à cause de leurs activités biologiques diverses [4-8]. La littérature compte plusieurs études sur les chélates métalliques, aussi bien des hydrazides que de leurs hydrazones dérivés [9-21]. Ces derniers se comportent alors, comme des ligands.

Carcelli et al. rapportent les propriétés antibactériennes et antifongiques de l'hydrazone d'acyle et de leurs complexes avec certains ions de métaux de transition [22]. Il s'est avéré que le complexe du cuivre(II) dérivé du benzoylhydrazone de salicylaldehyde est un inhibiteur efficace de la synthèse d'ADN et de la croissance de cellules. Dans d'autres travaux [23-25] et de manière surprenante, les complexes du cuivre(II) dérivés de ces hydrazones ont montré une activité biologique plus efficace que celle des hydrazones libres.

L'étude bibliographique montre que les hydrazides d'acides et leurs hydrazones se coordinent aux ions métalliques de manière monodentée ou bidentée, aussi bien en forme cétonique qu'en forme énolique.

Le remplacement du groupement carbonyle (CO) par le groupement sulfonyle (SO<sub>2</sub>) dans les structures (1) et (2), donnent, respectivement, les sulfonylhydrazines d'acide (3) et les sulfonylhydrazones d'acide (4).



(3)



(4)

Comme source de gaz, le benzenesulfonyl hydrazine (R = phényle) a donné un excellent agent de soufflage dans l'industrie de caoutchouc et de plastique. Il est à l'origine d'une structure cellulaire fine étendue du chlorure de polyvinyle [26].

Les premières études [27-29] effectuées sur ces composés, montrent qu'ils sont photochromiques à l'état solide. Un tel phénomène est expliqué par un déplacement



tautomérique. L'étude du photochromisme de la quinoylhydrazone [30] et les sulfonylhydrazones de salicylaldehyde [31-34], montre que ce phénomène est, aussi, caractérisé par la présence du groupement hydroxyle en position ortho. D'autre part, beaucoup de composés contenant le groupement hydrazine, par exemple l'hydrazides d'acide carboxylique et leurs bases de Schiff (hydrazones), ont montré une activité cytostatique [35]. Un effet antinéoplastique efficace a été enregistré pour quelques sulfonylhydrazines [36]. Une étude portée sur les bases de Schiff du méthanesulfonylhydrazine (hydrazones obtenus suite à une condensation du méthanesulfonylhydrazine et différents cétones ou aldéhydes) a relevé des activités antibactériennes et cytotoxiques importantes. Ceci est expliqué par la présence, à la fois, du groupement sulfonamide et hydrazine [37]. Les Sulfonylhydrazones, considérés alors comme dérivés de sulfonamide montrent plusieurs applications médicales [38-40].

Les sulfonamides sont très connus par leurs activités biologiques [41,42]. Le premier complexe métallique dérivé du sulfonamide utilisé comme médicament est obtenu avec l'argent(I) [43]. Plus tard, beaucoup d'autres complexes ont été synthétisés et étudiés en détail pour une activité biologique meilleure [44]. La littérature rapporte un nombre très limité de citation sur la préparation des complexes métalliques dérivés du sulfonylhydrazine et du sulfonylhydrazone correspondant.

Les premiers complexes ont été préparés par Rakha et al. [45,46] en faisant réagir le benzenesulfonylhydrazine et le benzenesulfonylhydrazone de salicylaldehyde avec quelques ions bivalents de métaux de transition. L'identification de ces complexes a été établie sur la base des analyses élémentaires, la conductance molaire, les mesures spectroscopiques (UV, IR et RMN) et thermiques (DTA, DTG et TGA). Les structures proposées sont obtenues suite à la coordination des groupements NH déprotoné (processus énolique) et SO<sub>2</sub> avec le centre métallique.

Au cours de cette dernière décennie, l'étude bibliographique compte quelques préparations des complexes de sulfonylhydrazines et de sulfonylhydrazones pour des applications biologiques [47-52]. Il a été expliqué qu'une plus grande activité antibactérienne de ces ligands est essentiellement liée à une densité électronique élevée sur le groupement sulfonamide (SO<sub>2</sub>NH) [53-56]. Récemment, Özdemir et al. [57] ont préparé des complexes de Ni(II) et de Co(II) dérivés de l'ethanesulfonylhydrazone de 5-methylsalicylaldehyde et de l'ethanesulfonylhydrazone de 5-methyl-2-hydroxyacetophenone. La caractérisation structurale de ces produits est faite sur la base des analyses élémentaires, des méthodes spectroscopiques, susceptibilité magnétique, des études thermogravimétriques et des mesures de conductivité. Ces ligands se comportent comme bidenté par l'intermédiaire des groupements azométhine (C=N) et

hydroxyle avec un départ de proton de ce dernier (processus énolique). L'activité biologique pour ces sulfonylhydrazones ainsi que pour leurs complexes dérivés avec Co(II) et Ni(II) est confirmée.

Il est bien établi que les métaux de transition soient aisément susceptibles à l'oxydation et à la réduction en raison de leur capacité de changer facilement d'états d'oxydation. Aussi, la chimie de coordination des complexes des métaux de transition à état d'oxydation élevé est un secteur d'importance considérable, en raison de leur signification biologique comme modèles des enzymes redox et de leurs propriétés potentiellement utiles en tant qu'oxydants catalytiques [58-61]. L'état d'oxydation trivalent de cuivre a été caractérisé en solution et en phase solide [62,63]. Les ligands à base de dioxime, par exemple, se sont avérés capables de stabiliser le cuivre(III), argent(III), cobalt(IV), et nickel(IV) [64-67]. Il a été, également, rapporté que la Pyridine-oxime, la pyridine-dioxime, et les ligands d'imine-oxime stabilisent les états d'oxydation III et IV pour le nickel [68-70].

La voltampérométrie cyclique a fourni davantage, l'évidence pour la stabilisation de l'état d'oxydation élevé pour différents métaux de transition. Y. Sulfab et al. rapportent que le potentiel à l'électrode du couple Cu(III/II) avec des ligands imine-oxime est lié aux effets stériques et électroniques des différents substituant sur ces ligands [71].

Les propriétés redox concernant l'oxydation de l'ion métallique central avec des ligands ont été précédemment étudiées et rapportées [72]. Le potentiel redox des couples Cu(III)/Cu(II) et Ni(III)/Ni(II) se montraient nettement affectés par la nature du ligand de chélation dans différents complexes [72,73]. Dans des travaux précédents [72], le benzenesulphonyl-hydrazone de salicylaldehyde (SBSH), le benzenesulphonylhydrazone de naphthaldehyde (NBSH), le p-toluène-sulphonylhydrazone de salicylaldehyde (STSH) et le p-toluenesulphonyl-hydrazone de naphthaldehyde (NSTH) (figure 1) ont été synthétisés et les structures de leurs complexes avec Cu(II) ont été rapportées.

Le présent travail est consacré à une illustration des structures de ces ligands en utilisant des méthodes spectroscopiques (UV, IR et  $^1\text{H-NMR}$ ). En outre, des informations sur la stéréochimie de leurs complexes avec Ni(II), Cu(II) et Co(II) ont été obtenues à partir des mesures spectrales, des analyses élémentaires, susceptibilité magnétique, et des mesures de conductivité. Il est intéressant de noter que peu d'attention sont accordés aux comportements électrochimiques des complexes métalliques obtenus à partir d'hydrazones et leurs dérivés. Afin de contribuer dans ce domaine, nous avons étudié intensivement les propriétés électrochimiques des couples Ni(III)/Ni(II), Cu(III)/Cu(II) et Co(III)/Co(II), qui sont affectés par l'environnement donneur. Notre étude cible également, la capacité de ces ligands, à stabiliser les états d'oxydation

élevés de Ni(III), Cu(III) et Co(III) dans les complexes formés. Nous avons, aussi, essayé d'éclaircir le mécanisme du processus d'oxydation aux moyens de la voltampérométrie cyclique, de l'électrode à disque tournant (RDE) et l'électrolyse exhaustive.

# Chapitre I

*PARTIE*

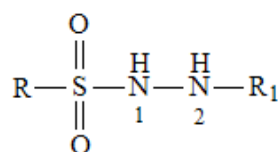
*BIBLIOGRAPHIQUE*

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### I- Les fonctions sulfonylhydrazine et sulfonylhydrazide

Les sulfonylhydrazides se distinguent des sulfonylhydrazines par la présence d'un groupement carbonyle sur l'atome d'azote 2.

Par convention, l'atome d'azote qui porte la fonction sulfonyle sera défini comme azote N<sub>1</sub> et l'autre atome d'azote sera appelé N<sub>2</sub> [74] :



R<sub>1</sub> = -C(O)R' fonction sulfonylhydrazide

R<sub>1</sub> ≠ -C(O)R' fonction sulfonylhydrazine

### 1- Synthèse de la fonction sulfonylhydrazine

La fonction sulfonylhydrazine est constituée de l'enchaînement d'un groupement RSO<sub>2</sub> et d'une hydrazine substituée ou non. Les sulfonylhydrazines sont généralement synthétisées à partir d'un chlorure de sulfonyle et de l'hydrazine en présence ou non de base.

L'hydrazine est un liquide incolore commercial dont le pKa est de 8.07, C'est une base faible, suffisamment nucléophile pour réagir avec des chlorures de sulfonyle, des acides carboxyliques activés, des aldéhydes ou des halogénures d'alkyle.

Il existe un nombre considérable de chlorures de sulfonyle disponibles dans le commerce. De plus l'utilisation de certains réactifs comme l'acide chlorosulfonique permet de synthétiser beaucoup de chlorures de sulfonyle aromatiques non commerciaux [75].

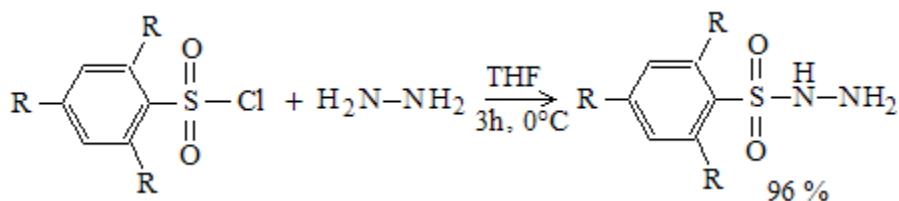
Il est donc possible de préparer directement et à un coût assez réduit, un grand nombre de sulfonylhydrazines.

#### a- Les sulfonylhydrazines aromatiques

Grâce à la préparation assez facile des chlorures de sulfonyle aromatiques, la fonction sulfonylhydrazine se retrouve sur des noyaux aromatiques variés et les rendements de couplage entre les chlorures de sulfonyle et l'hydrazine sont souvent supérieurs à 80%.

Dans leur recherche de source de diimide, Cusack et al. ont décrit la préparation de la triisopropylbenzenesulfonylhydrazine et de la triméthylbenzenesulfonylhydrazine (respectivement

**a** et **b**) avec un rendement de 96% en utilisant 2,2 équivalents d'hydrazine et le chlorure de sulfonyle [76]. La présence du deuxième équivalent d'hydrazine permet de piéger l'acide libéré pendant la réaction et de conserver un milieu légèrement basique.



avec R = Isopropyle (**a**) et R = Méthyle (**b**)

Lors de la condensation des chlorures de sulfonyle et de l'hydrazine, la température est un facteur important qui doit être contrôlé. En effet, les dérivés triisopropyl- benzenesulfonylhydrazine et trimethylbenzenesulfonylhydrazine sont fragiles et se décomposent facilement en diimide (NH=NH) sous l'action de la chaleur (> 35 °C).

Les substituants du noyau aromatique influencent la formation du diimide. En effet, une mesure de la décomposition réalisée par ces mêmes auteurs a montré que la tosyl-hydrazine, produit que nous avons utilisé dans notre travail, est la moins exposée à cette décomposition.

### **b- Les sulfonylhydrazines non aromatiques**

Il existe peu d'exemples de sulfonylhydrazines non aromatiques. Cela peut s'expliquer évidemment par la difficulté à préparer des chlorures de sulfonyle non aromatiques.

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour générer ces fonctions sur des dérivés alkyles. Il est possible, par exemple, de réaliser des chlorations oxydatives sur des thiols ou des thiosulfates, mais les rendements ne sont pas toujours bons.

Récemment, une méthode permettant d'oxyder les composés disulfures symétriques (R-S-S-R) en chlorures de sulfonyle (R-SO<sub>2</sub>-Cl) en une seule étape a été mise au point. Cette méthode conduit aux chlorures de sulfonyle, avec des rendements allant jusqu' à 98% [77].

Dans ce cas, les sulfonylhydrazines sont obtenues avec un faible rendement. La condensation, par exemple, du chlorure de sulfonyle [78] pour R = CH<sub>3</sub> (chlorure de mésyle) conduit à la formation du diméthanesulfonylhydrazine, comme produit majoritaire.

### **c- Les sulfonylhydrazines substituées**

La préparation de sulfonylhydrazines simples se fait en utilisant l'hydrazine et un chlorure de sulfonyle. Pour les sulfonylhydrazines N<sub>1</sub> et/ou N<sub>2</sub> substituées, différentes hydrazines sont utilisées, ce qui induit une réactivité particulière selon le substituant.

Il existe essentiellement deux types de substitution :

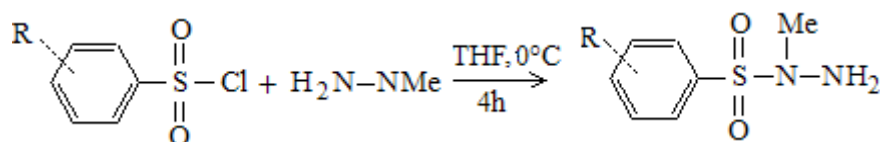
- par une chaîne alkyle,
- par un noyau aromatique substitué ou non.

Selon le type de substitution, la nucléophilie de l'atome d'azote peut être modifiée, ce qui favorise ou non la réactivité de l'atome d'azote portant le substituant et permet ainsi de synthétiser des sulfonylhydrazines avec un groupement R sur les positions N<sub>1</sub> ou N<sub>2</sub>.

#### ➤ Préparation des sulfonylhydrazines alkylées en N<sub>1</sub>

La méthylhydrazine (NH<sub>2</sub>-NH-Me) est un produit commercial qui possède un pK<sub>a</sub> = 7,87, proche de celui de l'hydrazine (8,07). La présence d'un groupement méthyle ne change pas énormément la valeur du pK<sub>a</sub>, en revanche, la nucléophilie des deux atomes d'azote varie fortement. Le groupement méthyle a un caractère faiblement donneur et l'atome d'azote qui porte ce substituant devient plus nucléophile que l'autre. Il est donc plus réactif lors des réactions de substitution nucléophile vis-à-vis des chlorures de sulfonyle.

Hrubiec et al. ont décrit la préparation d'une série de 1-arylsulfonyl-1-méthylhydrazines par synthèse régiosélective en vue de la préparation d'agents antinéoplasiques [79]. Les rendements, supérieurs à 60%, varient en fonction des chlorures de sulfonyle utilisés.

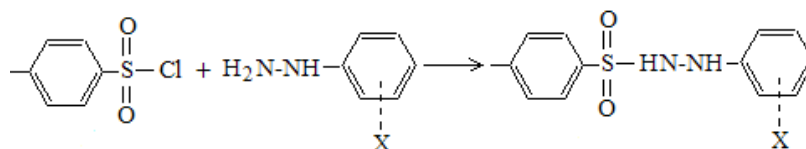


Selon que le substituant R soit un phényle, p-méthoxyphényle ou naphthyle, le rendement de cette réaction varie entre 62 et 92 %.

#### ➤ Préparation des arylhydrazines

Dans le cas des hydrazines substituées par un noyau aromatique, la réactivité des atomes d'azote est inversée par rapport à celle de la méthylhydrazine. Cela est dû en premier lieu à l'effet d'encombrement stérique lié au noyau aromatique et à la nucléophilie de l'atome d'azote qui porte le substituant en second lieu. Un noyau aromatique ayant un caractère plus attracteur que donneur d'électrons, l'atome d'azote le plus nucléophile devient celui qui n'est pas substitué.

Un grand nombre de *N*-aryl tosylhydrazines a été synthétisé avec des rendements allant de 85 à 97% à partir du chlorure de tosylo commercial et des phénylhydrazines substituées selon le schéma suivant [80]:



Avec X = H, Me, F, Br ou Cl

## 2- La réactivité des sulfonylhydrazines

La fonction sulfonylhydrazine possède une réactivité particulière. La présence du groupement sulfonyle sur un des deux atomes d'azote ( $N_1$ ) confère une acidité plus importante à l'atome d'hydrogène porté par ce dernier. De plus, l'atome d'azote  $N_2$  devient plus nucléophile que l'atome d'azote  $N_1$ . Ainsi, en présence d'une base forte [81], on pourra synthétiser des sulfonylhydrazines substituées en position  $N_1$ , alors que sans ajout de base forte, la substitution se fera principalement sur l'atome d'azote le plus nucléophile [82], soit l'atome d'azote  $N_2$ .

On se contente de présenter la réactivité en milieu neutre ou acide, du moment que c'est le milieu utilisé pour préparer les hydrazones traitées dans ce travail.

### a- Réactivité en milieu neutre ou acide : synthèse d'hydrazones

Les hydrazines réagissent avec des aldéhydes et des cétones pour former des hydrazones, de la même façon, les sulfonylhydrazines forment des sulfonyl-hydrazones ( $RSO_2NHN=CH-R_1$ ). Les synthèses de ces dernières sont nombreuses et se font généralement dans des solvants protiques et polaires en présence ou non d'un acide. Selon qu'un dérivé aldéhydique ou cétonique est utilisé, des sulfonylhydrazones mono- ou di-substituées sont obtenues.

## 3- Les sulfonylhydrazones comme intermédiaires réactionnels

La décomposition thermique d'une sulfonylhydrazone est une méthode pour aboutir à un sel de diazonium [83].

Les sulfonylhydrazines peuvent être préparées en une seule étape pour avoir un noyau aromatique en position  $N_2$  ou un groupement alkyle en position  $N_1$ . Parfois, la méthode directe ne permet pas de synthétiser des sulfonylhydrazines substituées sur l'atome d'azote  $N_2$  par un groupement alkyle, car ce dernier a un caractère donneur.

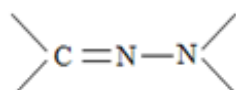
Les sulfonylhydrazones peuvent aisément être réduites pour donner accès à des 2-alkyl-sulfonylhydrazines, qui sont des sulfonylhydrazines substituées en position  $N_2$  par des groupements alkyles. Wu et al. [84] ont réduit des tosylhydrazones avec un mélange de triéthylsilane et d'acide trifluoroacétique avec des rendements sur deux étapes compris entre 50 et



92%. Cette méthode est donc une alternative à la méthode directe et permet de faire varier la position de la substitution sur les sulfonyl-hydrazines.

## II- Propriétés redox des hydrazones

Les molécules contenant la fonction hydrazone appartiennent à une très large classe d'azométhines qui se distinguent des autres membres de cette classe (par exemple, les imines, oximines) par la présence de deux atomes d'azote reliés entre eux.



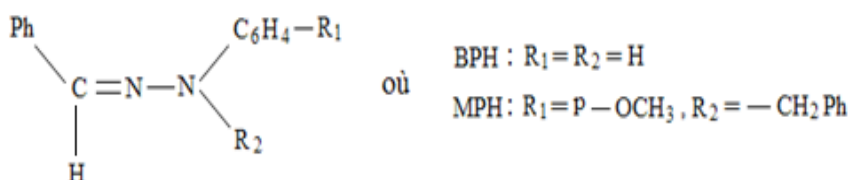
Fonction hydrazone

Le comportement redox [85,86] des hydrazones a attiré beaucoup d'attention en raison de leur importance en tant que précurseurs [87] de divers composés antinéoplasiques et antidiabétique.

Au cours d'une étude sur l'oxydation électrochimique de diphénylhydrazone benzaldéhyde (BDH) en milieu neutre, Barbye et al. [88] ont pu mettre en évidence la dimérisation de ce composé en para du phényle situé sur l'azote.

Dans un autre travail, les mêmes auteurs ont identifié des produits de substitution anodique sur le carbone azométhine, en milieu nucléophile basique [89]. La vague d'oxydation de BDH centrée à un potentiel de demi-vague de 0,67 V vs Ag/AgCl en milieu neutre se trouve déplacée vers les potentiels plus négatifs en milieu basique. Dans le cas de la pyridine (nucléophile basique) le potentiel est enregistré à 0,57 V. La valeur du potentiel d'oxydation ainsi que le type de réaction subies par les espèces radicalaires issues de l'étape électrochimique, témoignent que ces espèces sont plus stable en milieu basique.

Suite à ces deux travaux, une autre étude a été menée sur l'oxydation électrochimique des hydrazones suivantes [90]:

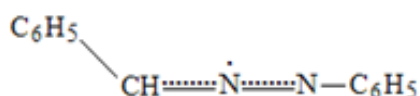


Ces deux composés ont conduit à l'obtention de différents dimères dans le cas de la phénylhydrazone (BPH), des radicaux cations, des cations stables et la formation de composés cyanés à partir de la N-benzyl paraméthoxyphénylhydrazone (MPH).

L'étude effectuée en voltammétrie cyclique (CV) pour le BPH, fait apparaître un pic d'oxydation irréversible ; aucun pic de réduction au retour n'est obtenu, même à une vitesse de 20 Vs<sup>-1</sup>. Ceci est dû à la formation d'un intermédiaire très instable qui, selon les travaux effectués par Bhatnagar et al. [91], peut être envisagé comme suit :



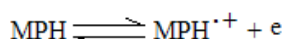
Ce radical, très instable en milieu neutre, se trouve probablement déprotonné de manière instantanée en milieu basique. Ce qui conduit à la formation du radical neutre :



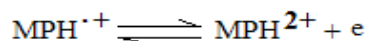
Ceci est bien compatible avec les résultats de l'électrolyse de BPH, respectivement, en milieu neutre et en milieu basique. On obtient dans le premier cas un seul dimère par couplage des deux azotes amine, et dans le deuxième cas différents dimères seront obtenus, suite à deux sortes de couplages : C-C et C-N.

Le premier cas est celui qui correspond le plus au type de ligands étudiés dans cette thèse ; un seul substituant sur l'azote amine de l'hydrazone d'aldéhyde.

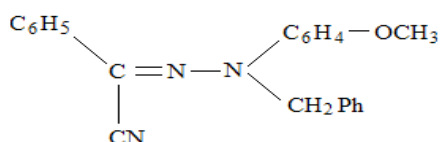
L'étude CV dans le cas de MPH, présente deux vagues d'oxydation. La première correspond à un phénomène réversible, et le mécanisme suivant est proposé :



La deuxième vague d'oxydation est de type irréversible. Ils ont proposé le mécanisme suivant :



MPH<sup>2+</sup>, très instable, se déprotonne très rapidement pour conduire au mono cation MP<sup>+</sup>. Ce dernier est caractérisé par électrolyse préparative du MPH en présence de cyanure de tétraéthylammonium, qui doit jouer un rôle de nucléophile, pour isoler le dérivé cyané suivant :

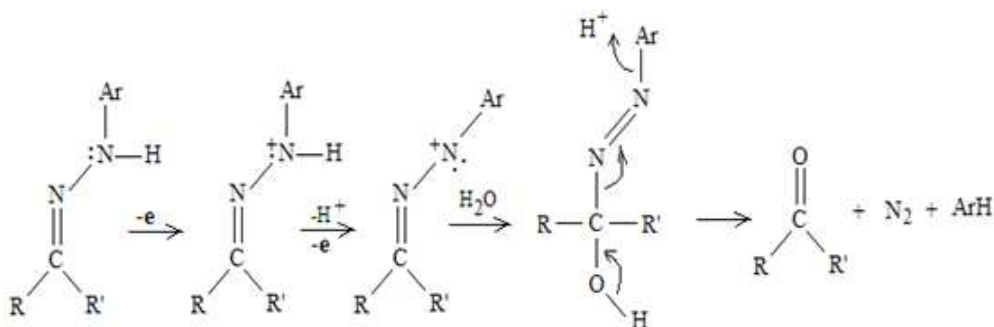


C'est le même résultat que celui du diphenylhydrazone en milieu nucléophile basique, ceci traduit une meilleure stabilité du produit généré suite à l'oxydation électrochimique de l'hydrazone d'aldéhyde avec un azote - amine disubstituée.

En-Chu Lin et al. [92] ont utilisé la voltammétrie cyclique pour déterminer les potentiels d'oxydation du 2, 4-dinitrophénylhydrazones acétophénone substituée et leur dépendance structurelle. Tous ces produits montrent une vague d'oxydation irréversible, avec aucune vague de réduction au balayage inverse même à une vitesse de  $500 \text{ Vs}^{-1}$ .

Les résultats de cette étude indiquent une parfaite corrélation entre l'effet électronique attracteur ( $\sigma^+$ ), [93] engendré par chaque substituant sur l'acétophénone, et les potentiels d'oxydation. C'est-à-dire, plus l'effet électronique attracteur du substituant sur l'acétophénone est important, plus la valeur de  $\sigma^+$  est grande et plus l'oxydation est difficile.

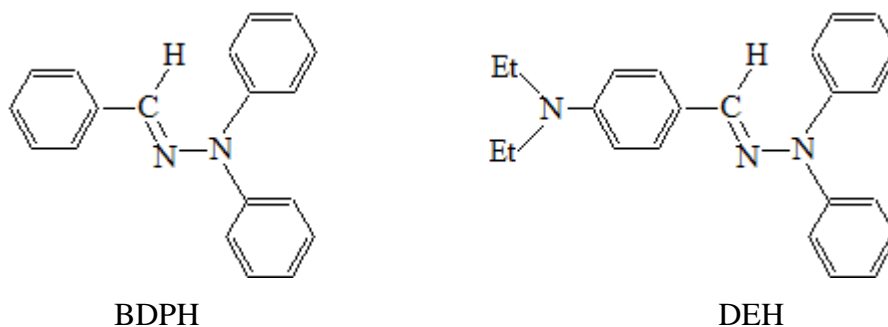
Suite à l'obtention de la cétone de départ, de l'azote gazeux et du produit aromatique par électrolyse, le mécanisme suivant est proposé :



Avec Ar = 2, 4-dinitrophényle ; R = phényle ; R' = méthyle

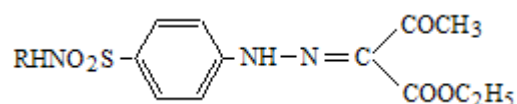
Ce résultat de décomposition de l'hydrazone oxydée sur l'anode, montre la grande instabilité du produit obtenu, qui peut être expliqué par la présence d'un seul substituant (attracteur) sur l'azote et deux substituants sur le carbone.

La géométrie et la structure électronique de l'hydrazone formaldéhyde parent, de diphenylhydrazone benzaldéhyde (BDPH) et de diphenylhydrazone p-(diéthylamino) benzaldéhyde (DEH) ont fait le sujet d'une étude par le calcul théorique, les mesures électrochimiques et la spectroscopie d'absorption électronique [94].

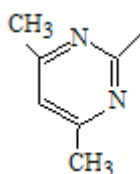


Les géométries optimisées, sont liées à la conjugaison p -  $\pi$  entre le doublet électronique sur l'azote amine de l'hydrazone et les cycles phényles. Une conjugaison importante indique une structure plane du groupement hydrazone, favorisée par une configuration  $sp^2$  autour de l'azote amine de l'hydrazone, qui à son tour agit énormément sur le potentiel d'ionisation. La description qualitative de la structure électronique pour chaque système avant et après ionisation permet de localiser le site d'oxydation des différentes hydrazones. La meilleure représentation pour la structure du cation radicale de l'hydrazone formaldéhyde et du BDPH, est celle avec un électron impair porté par l'azote amine de l'hydrazone ; cependant, la meilleure description pour la structure du cation radicale du DEH est celle avec un électron impair résidant sur l'azote aniline. Ces résultats sont bien soutenus par les mesures électrochimiques, qui présentent deux pics successives d'oxydation à 0,59 V et 1,04 V pour le DEH, et un seul pic d'oxydation à 1,08 V pour le BDPH. Les deux stades d'oxydation du premier produit sont de type réversible, alors que pour le deuxième produit le phénomène d'oxydation est irréversible. Cette différence des deux processus reflète une extension de la conjugaison p -  $\pi$  suite à une forme géométrique presque toute à fait plane du groupement fonctionnel hydrazone dans le cas de DEH, ce qui rend difficile l'ionisation au niveau de l'azote amine de ce groupement.

L'oxydation de certaines hydrazones, étudiées par R. Jain et al. [95] sont de type :



Le voltampérogramme cyclique établi dans le DMF-KCl 1.0 M sur électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage égale à  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , présente une vague d'oxydation située à environ 870 mV vs Ag/AgCl, pour l'hydrazone avec le substituant R de structure suivante :



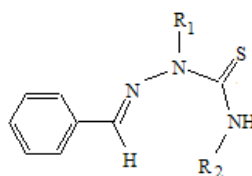
Tous les critères sont pour un processus à l'électrode de type irréversible.

Pour une électrolyse à potentiel contrôlé, l'hydrazone est électrochimiquement oxydé sur électrode de carbone vitreux avec utilisation du bromure de tétraéthylammonium 1,0 mol/L à 1,2 V. L'enregistrement d'un spectre UV-visible de la solution est effectué à différents intervalles de temps au cours de cette électrolyse. L'absorption maximale à  $\lambda_{\max} = 390$  nm, due au groupement  $\text{NH-N=C-}$ , montre une décroissance systématique après chaque intervalle de temps, jusqu'à disparition de la bande d'absorption à la fin de l'électrolyse. Ceci indique un clivage du groupement hydrazone. Les analyses des produits obtenus à la fin de l'électrolyse caractérisent la présence de p-hydroxy benzenesulfonamide, de la cétone de départ et de l'azote. Sur la base de ces résultats R. Jain et al. ont donné un mécanisme similaire à celui proposé ci-dessus, par En-Chu Lin et al. Ce mécanisme soutenu par d'autres travaux [96,97], est pour un arrachement d'électrons à partir de l'azote - amine de la fonction hydrazone.

Les hydrazones substituées peuvent être de bons intermédiaires de synthèse organique [98,99]. Cela grâce à la réaction des espèces réactives générées, suite à une oxydation anodique de ces hydrazones.

Des hydrazones de type  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C=N-NH-CO-R}_3$ , avec un carbone disubstitué (aliphatique et alicyclique), étaient sujet d'oxydation anodique dans un solvant protique (MeOH), en présence des espèces anioniques ( $\text{CN}^-$ ) [97]. Le processus à l'électrode est jugé irréversible au niveau du site NH. Par électrolyse, les composés  $\text{MeOCOR}_3$  et  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHCN}$  sont obtenus suite à une réaction nucléophile sur l'atome de carbone azométhine. Il s'avère que c'est une bonne méthode pour synthétiser des composés nitriles avec un rendement élevé. Ce dernier, semble plus influencé par  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , que par  $\text{R}_3$ .

R. Chmekh et al. [100] rapportent l'oxydation de N-thioamidohydrazone (NTAH) sur électrode de platine dans l'acétonitrile contenant le perchlorate de lithium comme électrolyte support.



NTAH

Les courbes enregistrées par voltampérométrie cyclique montrent un pic d'oxydation irréversible pour tout les composés, même à des vitesses de balayage allant jusqu'à  $8000 \text{ Vs}^{-1}$ . Pour les

hydrazones N-monosubstituées ( $R_1 = H$ ), le site d'oxydation est localisé sur l'azote amine de l'hydrazone, avec un pic situé au alentour de 1,2 V, sans influence notable des substituants ( $R_2$ ) sur l'azote thioamide. Lorsque l'hydrazone est N-disubstituée ( $R_1 = \text{Méthyle}$ ), le site d'oxydation est localisé sur l'azote amine thioamide, avec un pic situé à 1,9 V. Il est clair que l'ionisation de l'azote amine de l'hydrazone, lorsqu'il est disubstitué, est plus difficile. Ceci est soutenu par l'obtention des triazoles thione suite à une cyclisation intramoléculaire liant l'azote thioamide au carbone azométhine.

La synthèse de tels produits a attiré une attention considérable en raison de leurs diverses applications [101,102]. Cette méthodologie d'électrosynthèse, dite "vert", fournit un moyen facile à moindre coût, pour la mise au point de nouveaux médicaments avec un bon rendement.

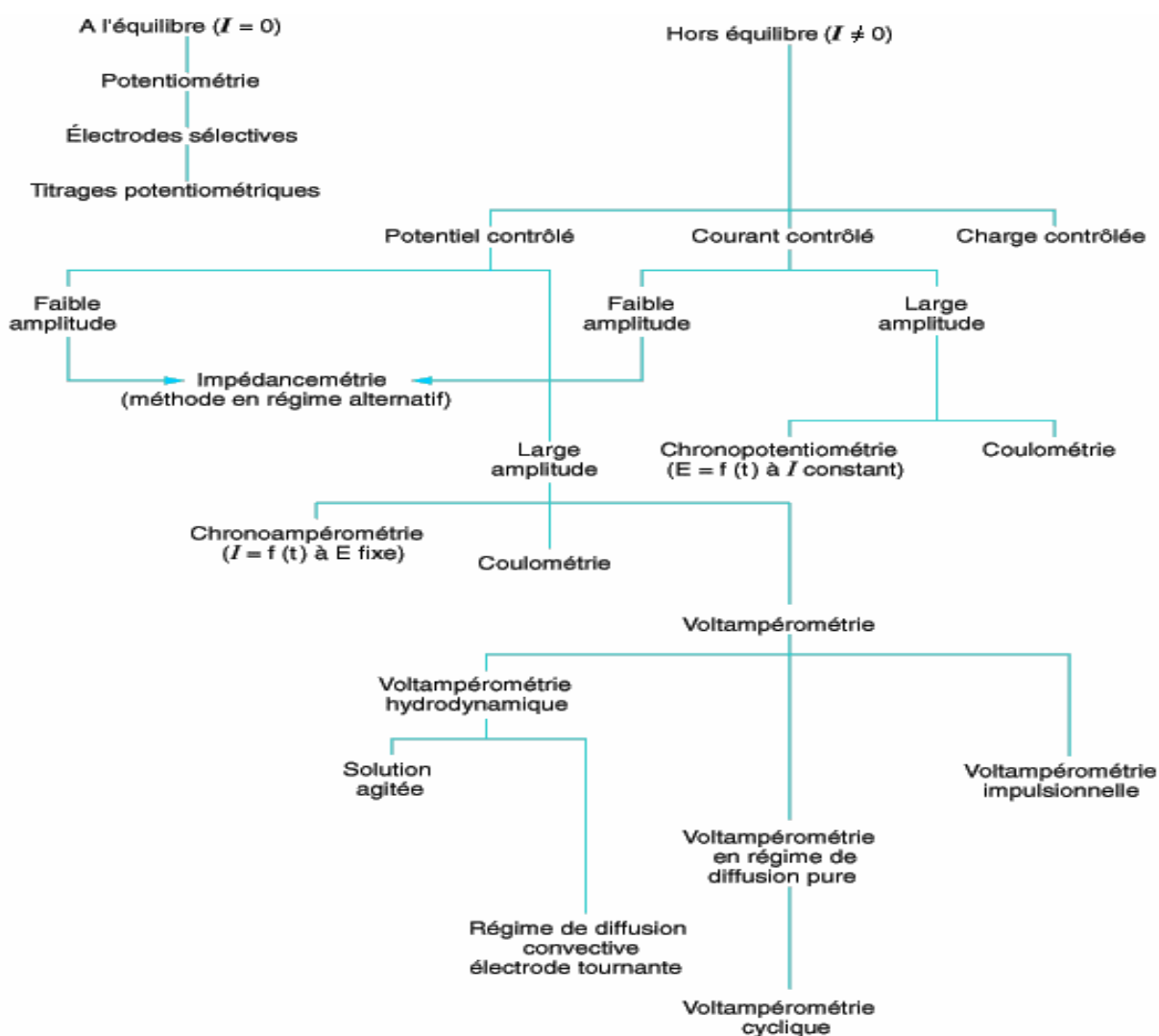
On peut bien remarquer que le degré de substitution de l'hydrazone ainsi que la nature de ces substituants sont des paramètres importants pour une discussion du potentiel d'oxydation de l'hydrazone considérée. L'azote amine comme site d'oxydation de l'hydrazone est bien confirmé. La nature irréversible du processus d'oxydation à l'électrode est aussi supportée par d'autres travaux [103,104].

En cas de présence d'un autre azote amine avec celui de l'hydrazone disubstitué, c'est bien l'azote du premier type qui sera le site d'oxydation. En effet, l'azote de l'hydrazone dans ce cas, est hybridé en  $sp^2$ , ce qui entraîne le doublet non liant sur cet azote dans une conjugaison importante, et par suite l'oxydation sur ce site est rendue difficile.

#### IV- Techniques voltammétriques utilisées

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [105]. Les différentes techniques voltammétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal  $E=f(t)$  est imposé et le signal  $I = f(E)$  est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport  $I_f/I_c$  afin d'augmenter la sensibilité.  $I_f$  est le courant faradique associé aux processus d'oxydoréduction,  $I_c$  est le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique. Soit  $I = I_f + I_c$  (contribution faradique et capacitive à l'interface électrode/solution).

La figure ci-dessous (figure 2) permet de situer la place de la voltampérométrie (hydrodynamique et cyclique) sur électrode solide, techniques électrochimiques exploitées dans le cadre du présent travail, parmi les autres techniques électroanalytiques.



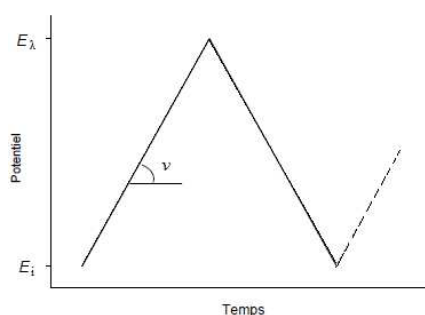
**Figure 2 :** Place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques

La technique voltammétrique la plus fréquemment utilisée actuellement est la voltammétrie cyclique.

## 1- La voltampérométrie cyclique

### a- Principe

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de  $E_i$  à  $E_\lambda$  suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial  $E_i$  à vitesse  $\nu$  constante afin de décrire un cycle de potentiel ( $E_\lambda$  est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage  $\nu = dE/dt$  (figure 3).

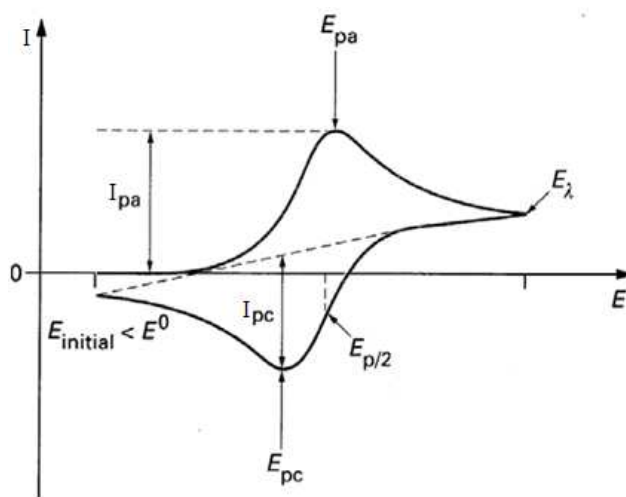


**Figure 3 :** Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_\lambda$  (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage  $\nu$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + \nu t$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - \nu t$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [106].

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure 4.





**Figure 4 :** Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_\lambda$  d'un système rapide

$I_{pa}$  : courant anodique ;

$I_{pc}$  : courant cathodique ;

$E_{pa}$  : potentiel d'oxydation anodique ;

$E_{pc}$  : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p/2}$ : Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

### b- Mécanisme de la méthode

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage aller traduit l'oxydation de Red en Ox avec  $I > 0$ , c'est le courant anodique ( $I_{pa}$ ). Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec  $I < 0$ , c'est le courant cathodique ( $I_{pc}$ ).

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion  $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$  se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution. En effet, arrivée à une valeur de potentiel  $E_p$ , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon  $t^{-1/2}$  car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance

électroactive à la surface de l'électrode. Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires.

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage aller ( $E_i < E(t) < E_\lambda$ ), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ( $E_\lambda < E(t) < E_i$ ), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer [107, 108].

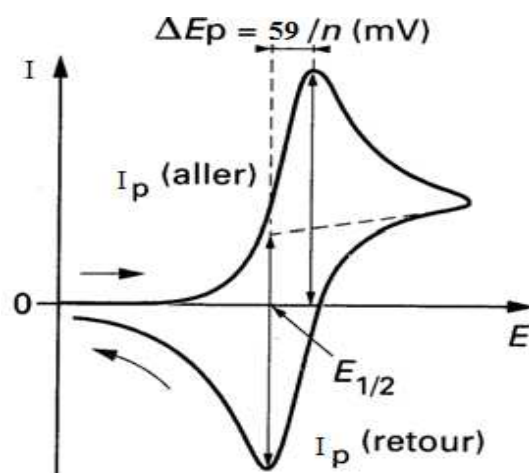
Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [109] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [110]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [111].

Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique [112-115].

### **c- Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible.**

#### **➤ Cas d'un système rapide (réversible)**

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode. La figure 5 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu



**Figure 5 :** Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$  (mV à 25 °C), indépendant de  $\nu$  ; ( $n$  est le nombre d'électrons échangés) ;

$E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont indépendants de la vitesse de balayage  $\nu$  ;

$E_p - E_{p/2} = 59/n$  (mV à 25 °C) ;

$I_{pa} / I_{pc} = 1$  ;

$I_p$  varie en  $\nu^{1/2}$  ;

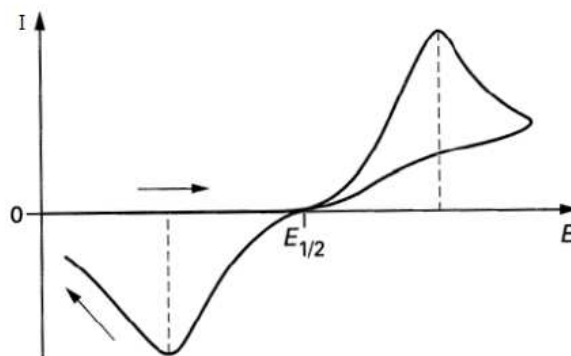
La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C.$$

avec  $C$  : concentration de l'espèce électroactive en solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) ;  $A$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) ;  $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $\nu$  :  $\text{V.s}^{-1}$ .

### ➤ Cas d'un système lent (irréversible)

Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic  $I_p$ . La figure 6 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu



**Figure 6** : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent

$E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont fonction de  $v$  ;  $E_p = f(\lg v)$  est une droite de pente  $0,03/\alpha n$  (en V) ;  $\Delta E_p$  augmente avec la vitesse de balayage ;

$I_p$  varie en  $v^{1/2}$  ;

$E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n$  (mV à 25 °C) ;

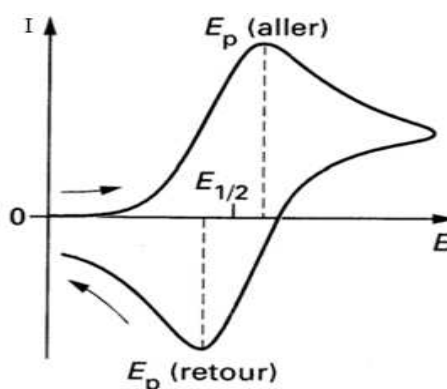
$I_{pa}/I_{pc} \neq 1$  (ou pas de pic retour) ;

$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C$ .

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge (sans unité) ; les autres grandeurs conservent leur unité.

### ➤ Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [108] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction, l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. La figure 7 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu



**Figure 7** : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide

$I_p$  augmente avec  $v$ , mais n'est pas proportionnel à  $v^{1/2}$ ;

$E_{pc}$  se déplace vers les valeurs négatives lorsque  $v$  augmente ;

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  est supérieur à  $59/n$  (mV) et augmente avec  $v$ .

$I_p$  conserve la même expression que dans le processus irréversible [116].

Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

#### d- Transfert et transport de matière

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier le transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

- ❖ la diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode ;
- ❖ la migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- ❖ la convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

#### e- Composants des techniques voltampérométriques

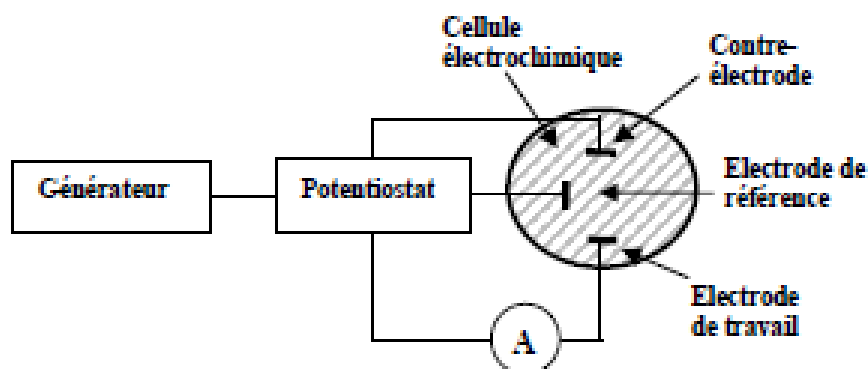
En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes [117].

La figure 8 donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques. Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

➤ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:

✓ une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.

- ✓ une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- ✓ une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.
- Un circuit électronique extérieur (potentiostat), au quel sont reliées les trois électrodes, permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant.

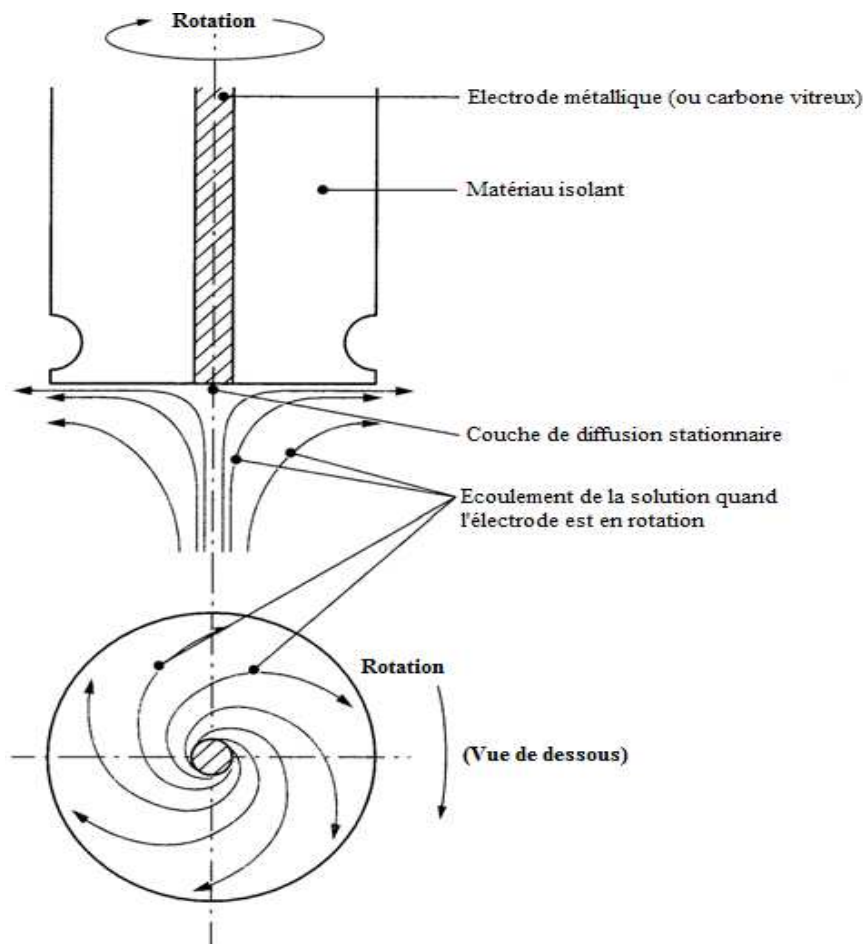


**Figure 8** : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

## 2- La voltampérométrie en mode hydrodynamique

Le dispositif de l'électrode tournante à disque est constitué d'un barreau métallique ou en carbone vitreux (dans notre cas) inséré dans une matrice isolante. Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire  $\omega = 2\pi f$ , où  $f$  représente le nombre de tours par seconde.

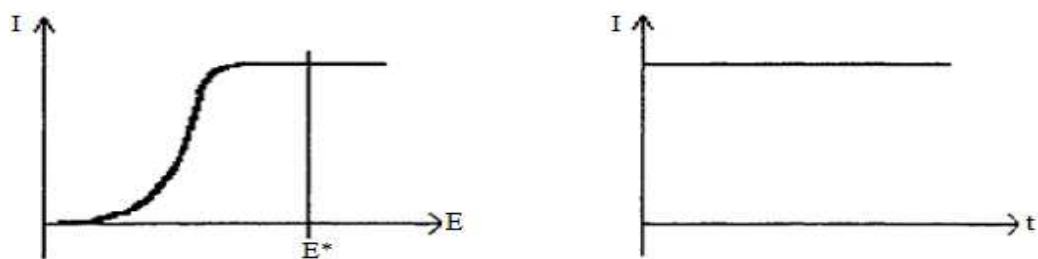
En mode voltampérométrie hydrodynamique, l'électrode est en rotation à vitesse constante autour de son axe longitudinal. Ainsi, la couche de diffusion conserve une épaisseur constante au cours du temps, et les espèces s'y déplacent uniquement par le phénomène de diffusion. La figure 9 représente les lignes d'écoulement de la solution au voisinage de l'électrode tournante qui établissent un régime de convection. Ainsi, le liquide qui arrive au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie. Ceci produit une aspiration de l'écoulement perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigé vers le centre de celle-ci. A l'intérieur de la couche de diffusion, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion [118].



**Figure 9** : Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante

### a- Expression du courant

En mode hydrodynamique, la vitesse d'apport de matière est constante, indépendante du temps. Le type de courbe  $I = f(E)$  est représenté comme suit (figure 10):



**Figure 10** : Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire

En se plaçant au potentiel  $E^*$ , le courant ne varie pas en fonction du temps (Figure 9) et suit l'équation de Levich (équation 1) :

$$I = 0,620nFAD^{2/3}\gamma^{-1/6}\omega^{1/2}C_0 \quad (1)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  le faraday,  $A$  la surface de l'électrode,  $D$  et  $C_0$  le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive respectivement,  $\omega$  la vitesse de rotation de l'électrode et  $\gamma$  la viscosité cinématique [113].

### 3- La Coulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité ( $Q$ ) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance  $Q_T$ . La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation 2 :

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad (2)$$

où

$Q_M$  : Quantité d'électricité dépensée pour le métal,

$Q_R$  : Quantité d'électricité résiduelle [119].

#### a- Principe

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité  $Q$  mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée  $m$  est liée à la quantité d'électricité  $Q$  mise en jeu par les lois de Faraday (équation 3) :

$$m = (A \cdot Q) / nF \quad (3)$$

avec

$A$  : le poids atomique de l'élément à doser,

$n$  : le nombre d'électrons mis en jeu,

$F$  : la constante de Faraday.



La mesure de  $Q$  permet d'atteindre l'un des trois paramètres  $m$ ,  $A$  ou  $n$  (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés ( $n$ ) en opérant sur une masse connue de substrat,
- la masse du substrat ( $m$ ) si le nombre d'électrons échangés est connue.

Dans ce travail, on a utilisé les deux techniques voltampérométriques (cyclique et hydrodynamique) et la coulométrie.

# Chapitre II

*PARTIE*

*EXPERIMENTALE*

## PARTIE EXPERIMENTALE

### I. Indications générales

Les analyses élémentaires du carbone, d'hydrogène et d'azote ont été effectuées par le service central de microanalyse de l'université de Caire(Egypte). Les analyses élémentaires [120] du nickel, cobalt et cuivre ainsi que la détermination du pourcentage de solvant sont effectuées comme suit :

- (i) Le pourcentage du nickel est déterminé par gravimétrie sous forme de diméthylglyoximate de nickel,
- (ii) Les pourcentages du cobalt et du cuivre sont déterminés par volumétrie,
- (iii) Le pourcentage du fer est déterminé par gravimétrie sous forme d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),
- (iv) Les pourcentages de solvants (eau et/ou éthanol) sont déterminés par gravimétrie, en utilisant la méthode de perte de masse [120].

Les mesures de conductivités molaires, ont été faites dans le DMF ( $10^{-3}$  mol/L) en utilisant le pont de conductivité Tacussel modèle CD75.

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER PE983.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$ ) ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 200.

Les spectres électroniques des complexes solides dans le nujol sont enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER LAMDA 3B, ceux des ligands et des complexes en solutions sont établis à l'aide des spectrophotomètres PERKIN-ELMER modèle 550-S et PYE-UNICAM SP8-400.

Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées par la méthode de Gouy en utilisant une balance Johnson Matthey à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) avec  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  comme standard.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est un trace- Lab 50 (Radiometer) constitué de l'ensemble analyseur polarographique (Pol 150)/stand polarographique associés au logiciel «Trace Master 5».

La voltampérométrie cyclique a été effectuée en utilisant un système conventionnel à trois électrodes :

- Electrode de travail en carbone vitreux et en disque de 3 mm de diamètre (Radiometer) dont la surface est renouvelée par polissage sur alumine  $0,3 \mu\text{m}$  avant chaque mesure.

- L'indication du potentiel se fait par rapport à une électrode d'argent Ag/AgCl (KCl, 3 mol/L), avec  $E^0 = 199 \text{ mV vs EHN}$ , séparée de la solution test par un pont salin contenant solvant/électrolyte support.
- Electrode auxiliaire en fil de platine pour mesurer le courant.

L'étude par électrode à disque tournant (RDE) est effectuée sur un modèle BM-EDI 101 (radiometer). La vitesse de rotation  $\omega$  est réglée à l'aide d'un modèle CTV 101 Asservitex (Radiometer).

Les solutions des complexes étudiés sont préparées dans le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour une série de concentration : 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0 et 4,5 mmol/L en présence de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) à 0,1 mol/L comme électrolyte support. Pour les complexes du nickel, et qui ont fait l'objet de notre article, l'électrolyte support est le perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP) à 0,1 mol/L.

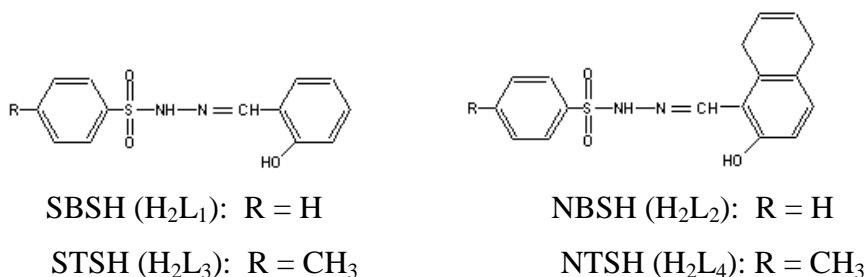
Les voltammogrammes RDE sont enregistrés, pour chaque solution, à une vitesse de balayage de 5 ou 10  $\text{mV s}^{-1}$  et pour les vitesses de rotation  $\omega$  de 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 150 ; 200 ; 300 et 400 tour par minute (rpm). Pour ceux de la voltamétrie cyclique sont établis pour des vitesses de balayage  $v$  de 10 ; 25 ; 50 ; 100 ; 250 ; 500 ; 1000 et 2000  $\text{mV.s}^{-1}$ .

Toutes les expériences ont été effectuées à une température de  $25^\circ\text{C} \pm 0,1$ , maintenue à l'aide d'un thermostat de marque JUBALO.

Pour l'étude coulométrique, l'électrode auxiliaire était séparée de la solution par un disque en verre fritté. L'électrode de travail est en platine. Elle était contrôlée par un potentiostat PGP 201 (Radiometer).

## II. Préparation des ligands

Les quatre ligands utilisés dans le présent travail sont représentés par les formules structurales suivantes :



**Figure 1** : Présentation des ligands utilisés

### 1- Préparation du benzènesulfonylhydrazine

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'une agitation mécanique et d'une ampoule à brome, on introduit une solution de chlorure de benzènesulfonyle dans le tétrahydrofurane (THF), on refroidit le mélange à 10 °C avec agitation. On ajoute, ensuite, goutte à goutte une solution aqueuse d'hydrazine hydratée (85 %). La température est maintenue entre 10 et 15 °C. A la fin de l'addition, on laisse l'agitation mécanique pendant 15 minutes. Le produit obtenu par filtration sur Buchner est séché à l'air libre puis recristallisé dans l'eau distillée.

### 2- Préparation du p-toluènesulfonylhydrazine

A une solution agitée de l'hydrazine anhydre (2,5 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) a été ajoutée une solution de chlorure de sulfonyle appropriée (2,5 mmol) de plus de 2 mn. Le mélange réactionnel a été agité pendant 15 mn, et le pH est ensuite ajusté à environ 11 à 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les phases sont séparées et la phase aqueuse a été extraite avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (trois fois avec 25 mL chaque fois). Les phases organiques combinées sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant est éliminé sous pression réduite. Aucune autre purification du produit n'est nécessaire.

### 3- Procédure générale pour la préparation des arylsulfonylhydrazones

A une solution de sulfonylhydrazine ; benzène- ou ptoluènesulfonylhydrazine (0,05 mol) dans l'éthanol (30 mL), on ajoute une solution de 0,05 mol de l'aldéhyde approprié (salicylaldéhyde et hydroxy-2, naphtaldéhyde-1) dans 20 ml d'éthanol. On acidifie par quelques gouttes d'acide acétique glacial et on porte le mélange à reflux pendant deux heures. On obtient respectivement le benzènesulfonylhydrazone ou le p-toluènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde (SBSH ou SPTS) et le benzènesulfonylhydrazone ou le p-toluènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphtaldéhyde-1 (HNBSH ou HNPTS). La recristalisation des quatre ligands se fait dans le mélange éthanol-eau.

### III- Préparation des complexes solides

Les sels métalliques utilisés dans ce travail sont :

Acétate de cobalt (II) tétra hydraté ( $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),

Acétate de nickel (II) tétra hydraté ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),

Acétate de cuivre (II) mono hydraté ( $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

On obtient les différents complexes métalliques par une méthode générale de leur préparation.

Chaque solution de sel métallique (1 mmol) dans l'éthanol, est chauffée puis additionnée à la solution de ligand correspondant (2 mmol) dans l'éthanol à chaud. Le mélange, dans un ballon de volume adéquat, est porté à reflux pendant trois heures. Le précipité formé est filtré, à chaud, sur verre fritté, lavé plusieurs fois par l'éthanol bouillant et séché à l'air libre puis sur gel de silice dans un dessiccateur.

Seul le complexe de cuivre(II) dérivé de benzènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde est obtenu avec une proportion équimolaire (métal : ligand), en additionnant la solution du ligand sur celle du sel métallique.

Tous les complexes préparés sont insolubles dans la plus part des solvants organiques communs, par contre, ils sont plus au moins solubles dans le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

# Chapitre III

*PARTIE*

*RESULTATS &*

*DISCUSSION*

## RESULTATS ET DISCUSSION

### I- Etude structurale des ligands

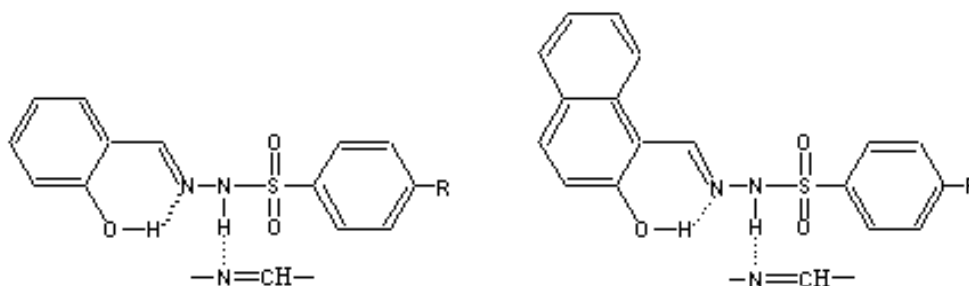
#### 1- Analyse spectrale

On a établi les spectres IR, RMN et UV-visible pour les quatre ligands utilisés, afin de caractériser les sulfonylhydrazones produits suite à la condensation des sulfonylhydrazines et aldéhydes appropriés.

#### a- Analyse par spectroscopie infrarouge

Les plus importantes fonctions, communes, pour les quatre produits, sont OH, C=N, C-O, N-H et SO<sub>2</sub>. Effectivement, sur le spectre IR, on peut observer des bandes à environ 3000 et 2900 cm<sup>-1</sup>. Elles sont dues, respectivement, aux vibrations  $\gamma_{as}OH$  et  $\gamma_sOH$  pour SBSH et NBSH. Les mêmes vibrations apparaissent à, environ, 3400 et 3000 cm<sup>-1</sup> pour SPTSH et NPTSH. On relève au alentour de 3200 cm<sup>-1</sup> la bande caractéristique à la vibration  $\gamma NH$ , pour tous les ligands. L'apparition de ces bandes à des nombre d'ondes plus basses suggère la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...N (figure 11), entre l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle et l'atome de l'azote-imine [121].

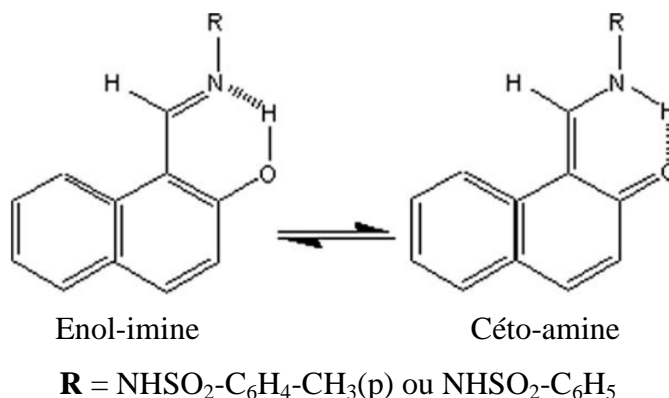
L'apparition des bandes à, environ, 1620, 1430 et 1260 cm<sup>-1</sup> caractérisent, respectivement, les vibrations  $\gamma$  (C=N),  $\gamma$  (C-O) et  $\delta$  OH. On trouve, aussi, des bandes à 1325, 1170, 560 et 480 cm<sup>-1</sup> environ, attribuées, respectivement aux vibrations  $\gamma_sSO_2$ ,  $\gamma_{as}SO_2$ ,  $\delta SO_2$  et  $\gamma SO_2$ . Ces valeurs, restent, plus au moins, aux mêmes positions que cell reportées en littérature [122]. L'apparition des bandes larges et faibles dans les régions 1800 – 2000 et 2200 – 2400 cm<sup>-1</sup> témoigne une présence de liaison hydrogène intermoléculaire de type N-H...N, entre l'atome d'hydrogène du groupement amine et l'atome de l'azote-imine (figure 11). Le spectre IR des ligands, tiré dans le chloroforme atténue ce phénomène. Ceci confirme la présence d'une telle liaison.



**Figure 11** : Présentation des liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaire.



L'établissement de ce type de liaison supporte la stabilité et la prédominance de la forme tautomère énol-imine à l'état solide, par rapport à la forme céto-amine [123,124] (figure 12).



**Figure 12 :** Formes tautomères dans les ligands sulfonylhydrazones de 2-hydroxy naphthaldehyde

Le même schéma peut être considéré pour les ligands sulfonylhydrazones de salicylaldéhyde

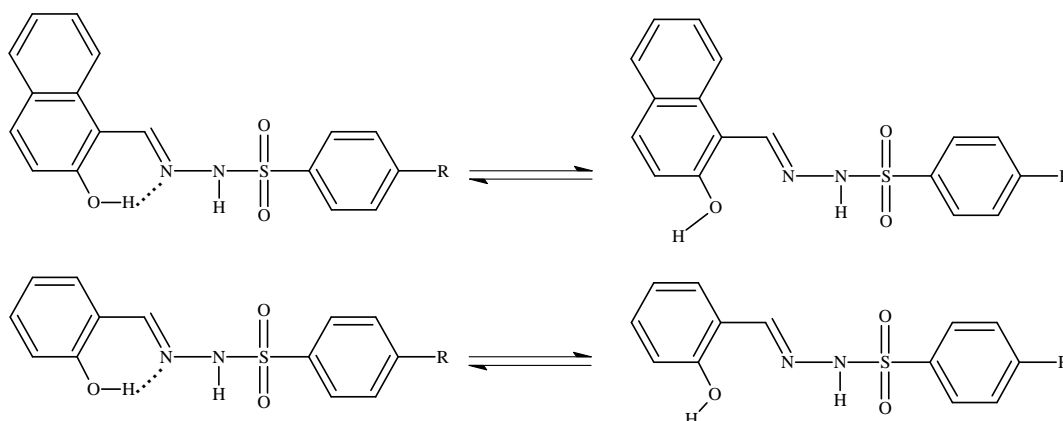
### b- Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Le spectre RMN, dans le DMSO, montre deux singulets attribués aux protons de groupements OH et NH, qui résonnent, respectivement, à 11,5 et 10,2 ppm par rapport au TMS (en proportion 1:1) pour SBSH et SPTSH. On observe les mêmes signaux à 11,5 et 11,1 ppm pour NBSH et NPTSH. Pour NPTSH et SPTSH, un signal (singulet), dû aux protons du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ) se trouve à 2,4 ppm avec une intégration triple par rapport à celle correspondant à un signal de proton du groupement OH ou NH. L'intégration des signaux qui apparaissent dans la région 8,8 – 7,0 ppm est égale aux nombres de protons des cycles phényle et/ou naphthyle. Lorsqu'on ajoute deux gouttes de l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) aux solutions des ligands dans le DMSO, les spectres tirés ne font pas apparaître les signaux correspondant à OH et NH. Ceci confirme l'entraînement des groupements OH et NH dans des liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires schématisées dans la figure 10, ce qui justifie d'avantage la prédominance de la forme tautomère phénol (et naphthol)-imine (figure 12).

### c- Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV de SBSH et SPTSH, dans l'acétone, montrent quatre bandes situées à 438,370, 330 et 304  $\text{cm}^{-1}$  pour le SBSH, et à 430, 412, 380 et 340  $\text{cm}^{-1}$  pour le SPTSH. Ces bandes sont attribuées, respectivement, aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{SO}_2$ ),  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{SO}_2$ ) et  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). Pour NBSH et NPTSH, les bandes UV sont en nombre de cinq. Ils apparaissent à 450, 418, 376, 360 et 330  $\text{cm}^{-1}$  pour le NBSH, et à 450, 438, 380, 360 et 328  $\text{cm}^{-1}$  pour le

NPTSH. Elles caractérisent, respectivement, les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{SO}_2$ ),  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{SO}_2$ ) and  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{N}$ ), et  $\pi \rightarrow \pi^*$  (naphtyl). Il est intéressant de signaler que chaque bande apparue dans les spectres précédents est dédoublée en deux bandes, lorsqu'on utilise le chloroforme (solvant apolaire) au lieu de l'acétone. Ceci suggère que les différents ligands existent en deux formes ; libre et avec liaison hydrogène, comme il est montré en figure 13.



**Figure 13** : Présentation des deux formes des ligands : libre et liaison hydrogène

## II- Analyse des complexes

Les complexes étudiés ont été synthétisés suite à la réaction des ligands (benzène- et p-toluènesulfonylhydrazones de salicylaldehyde et de l'hydroxy-2 naphthaldehyde) avec l'acétate de nickel (II) tétra hydraté ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), l'acétate de cobalt (II) tétra hydraté ( $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et l'acétate de cuivre (II) mono hydraté ( $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Tous ces complexes sont solides, isolés à l'état pur. Nous avons vérifié leur pureté et les différentes techniques spectroscopiques. Dans les tableaux 1-3, nous avons reporté les pourcentages des éléments, calculés à partir des formules proposées, et ceux trouvés par analyse. La comparaison de ces deux pourcentages montre que les structures des complexes isolés coïncident avec les formules proposées.

Le mode de complexation et la structure des complexes dépendent en grande partie du type de ligand utilisé, du mode d'addition, du temps de reflux et du pH de la solution.

Nous avons choisi les sels d'acétate pour isoler les complexes désirés à cause du pH du milieu réactionnel. On assiste, dans ce cas, à la libération de l'acide acétique, avec un pH voisin de 6. Ce milieu, faiblement acide, ne favorise ni la réaction d'hydrolyse [125] du sel de métal ni celle du complexe, qui peut se former, alors, sans être dissocié.

Les analyses spectroscopiques des complexes se résument dans l'établissement des spectres infrarouge (IR) dans le KBr et visible dans le nujol. Nous nous sommes intéressés également à la mesure du magnétisme de ces complexes. La comparaison des spectres IR des

complexes par rapport à ceux des ligands nous a permis de situer les sites de coordination que présentent les ligands vis-à-vis des ions métalliques. La considération des bandes de transition des spectres visibles ainsi que les valeurs du moment magnétique nous informe sur la géométrie des complexes et nous permet, éventuellement, de proposer des structures géométriques.

### 1- Complexes du nickel

Tous les complexes isolés ont une formule générale  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$  (tableau 1). A la précipitation, le pH de la solution était de 6. Au regard de leur faible valeur de conductance molaire ( $1 - 7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ), nous pouvons affirmer qu'ils se comportent en non électrolytes [126], et qu'aucun type d'ion ne peut exister en dehors de la sphère de coordination [126]. Leur point de fusion élevé ( $>260^\circ\text{C}$ ) indique une forte liaison de covalence entre le nickel(II) et les différents ligands.

**Tableau 1 : Résultats physiques et analytiques des complexes de Ni(II)**

Complexes	Couleur	PF ( $^\circ\text{C}$ )	%C trouvé (calculé)	%H trouvé (calculé)	%N trouvé (calculé)	%Ni trouvé (calculé)	$\Lambda^* \text{ m}$ (DMF)
$[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$	Vert-gazon	$> 260$	51,1 (51,3)	3,6 (3,6)	9,2 (9,2)	9,2 (9,6)	7
$[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$	vert – jaunâtre	$> 260$	58 (57,6)	3,7 (3,7)	8 (7,9)	8,2 (8,3)	3
$[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$	vert – jaunâtre	$> 260$	52,8 (52,8)	4,0 (4,1)	8,8 (8,8)	9,0 (9,2)	5
$[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$	vert – olive	$> 260$	58,7 (58,6)	4,3 (4,1)	7,6 (7,6)	7,6 (8)	3

\*  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

#### a- Caractérisation spectrale et magnétique

Les données de l'analyse infrarouge des ligands libres et des complexes de nickel, dressées dans le tableau 2, montrent une différence concernant l'apparition des bandes de vibration des fonctions azométhine (C=N) et hydroxyle (O-H). Sur le spectre de chaque complexe, par rapport au ligand, la bande de la première fonction se trouve déplacer vers les faibles nombres d'onde, alors que la deuxième est absente. Le déplacement de la bande attribuée à la première fonction peut être évalué comme un affaiblissement de la liaison CN résultant du transfert de la densité électronique de l'azote à l'atome de métal. De nouvelles bandes apparaissent dans les zones  $560-520$  et  $430-410 \text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées, respectivement, aux vibrations nickel- oxygène  $\gamma$  (Ni-O) et nickel - azote  $\gamma$  (Ni-N) [127-129].

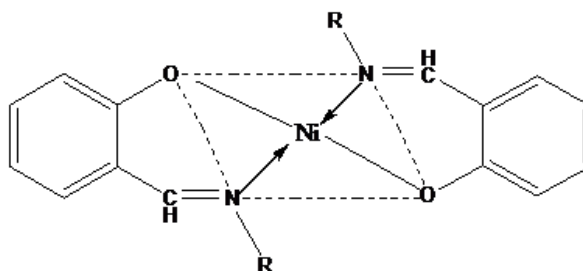
**Tableau 2 :** Les nombres d'onde des bandes IR des ligands et de leur complexe

Composés	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{Ni-N})$	$\nu(\text{Ni-O})$
$\text{H}_2\text{L}_1$	3160	1620	3020 (libre) 2880 (L.H.)	495	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$	3160	1600	-	495	430	555
$\text{H}_2\text{L}_2$	3180	1630	3030 (libre) 2880 (L.H.)	550	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$	3180	1600	-	550	430	520
$\text{H}_2\text{L}_3$	3200	1610	3420 (libre) 2920 (L.H.)	500	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$	3200	1600	-	500	425	560
$\text{H}_2\text{L}_4$	3200	1625	3460 (libre) 3040(L.H.)	495	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$	3200	1600	-	495	430	525

LH. : liaison hydrogène ; - absence de la bande.

Les bandes relatives aux vibrations du groupement sulfonyle ( $\text{SO}_2$ ), restent aux mêmes endroits de nombre d'onde. Toutes ces observations militent en faveur de l'implication de l'atome d'azote du groupement azométhine ( $\text{C}=\text{N}$ ) [130] et de l'atome d'oxygène (phénolique ou naphtolique), dans une liaison de coordination avec l'ion métallique. Par ailleurs, le test du groupement OH (spot test technique) [131] a donné un résultat négatif. On peut affirmer, donc, une déprotonation suite à la formation de la liaison Ni-O [132,133]. La participation du groupement  $\text{SO}_2$  à la coordination est exclue.

Le spectre visible du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  présente deux bandes à 610 et 454 nm attribuées, respectivement, aux transitions  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$  et  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ . Les mêmes transitions apparaissent à 730 et 550 nm pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$ . Le moment magnétique pour les deux complexes est nul, ils sont, donc, diamagnétiques. Ces observations, sont en accord avec une géométrie plan-carrée autour de l'ion Ni(II) [125,134,135]. La structure proposée est représentée par la figure 14.



$\text{R} = \text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  ( $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$ ) ;  $\text{R} = \text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3(\text{p})$  ( $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$ )

**Figure 14 :** Structure plan-carrée des complexes de nickel avec les sulfonylhydrazones dérivées du salicylaldéhyde.

En plus des deux transitions,  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  et  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ , qui apparaissent à 614 et 450 nm pour le complexe  $[Ni(HL_4)_2]$ , le spectre visible présente une bande à 480 nm qui caractérise un transfert de charge. Etant diamagnétique, la même géométrie est proposée pour ce complexe. Le complexe  $[Ni(HL_2)_2]$ , par contre, présente un moment magnétique anormal de 1,74 BM. Ceci nous laisse suggérer un mélange stéréochimique (octaèdre + plan-carré). Cette supposition est renforcée par l'apparition, dans le spectre visible, de deux bandes à 810 et 620 nm. La première bande est attribuée à la transition  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  dans une structure octaédrique, la deuxième caractérise la transition  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  pour une structure plan-carrée [136].

## 2- Complexes du Cuivre

Les formules des complexes de cuivre, proposées sur la base de l'analyse élémentaire, sont présentées dans le tableau 3. A l'exception du benzènesulfonylhydrazone de salicyaldéhyde ( $H_2L_1$ ), qui donne avec l'acétate de cuivre un complexe de formule particulière  $[Cu(HL_1)OAc]$ , les autres ligands donnent des complexes de même formule que celles proposées dans le cas du nickel ;  $[Cu(HL_n)_2]$  avec  $n = 2, 3$  et 4.

A la précipitation des complexes, le pH était au voisinage de 6. Avec des points de fusion compris entre 225 et 250 °C, la liaison covalente cuivre-ligand est moins forte que celle observée dans le cas des complexes du nickel. Les valeurs de la conductance molaire ( $2-7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) [126] indiquent que les complexes de cuivre présentent un comportement de non électrolyte.

**Tableau 3.** Résultats physiques et analytiques des complexes de Cu(II)

Complexes	Couleur	P F (°C)	% C trouvé (Calculé)	% H trouvé (Calculé)	% N trouvé (Calculé)	% Cu trouvé (Calculé)	$\Lambda^* m$ (DMF)
$[Cu(HL_1)OAc]$	Marron-foncé	250	46,1 (45,3)	3,1 (3,5)	8,0 (7,0)	15,4 (15,9)	6
$[Cu(HL_2)_2]$	Marron-jaunâtre	228	56,3 (57,2)	3,6 (3,7)	7,7 (7,8)	9,3 (8,9)	7
$[Cu(HL_3)_2]$	Marron-jaunâtre	225	52,3 (52,4)	3,8 (4,1)	8,8 (8,7)	10,5 (9,9)	3
$[Cu(HL_4)_2]$	Marron-jaunâtre	229	58,0 (58,0)	3,7 (4,1)	7,5 (7,5)	9,3 (8,6)	2

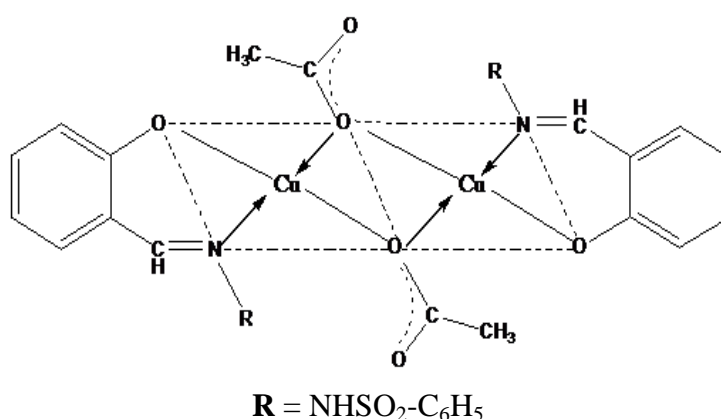
\*  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

### a- Caractérisation spectrale et magnétique

De même que pour les complexes de nickel, on enregistre un déplacement négatif de la bande C=N [137-139] et une disparition de celle associée à la fonction OH, sur les spectres IR des complexes de cuivre par rapport à ceux des ligands libres. Ceci suggère la participation de ces deux groupements à la liaison de coordination avec l'ion Cu(II). Cette conclusion est appuyée par l'apparition, dans les zones 430-410 et 560-520 $\text{cm}^{-1}$ , des bandes de vibration, mettant en évidence la formation des liaisons Cu-N et Cu-O (avec déprotonation de l'hydroxyle) [132,133].

On justifie la participation du groupement acétate à la formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_1)\text{OAc}]$  par l'apparition d'une bande de vibration à 1440  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'une coordination du groupement carboxylique à travers l'atome d'oxygène de l'entité  $\text{CO}^-$  (figure 15) [140,141].

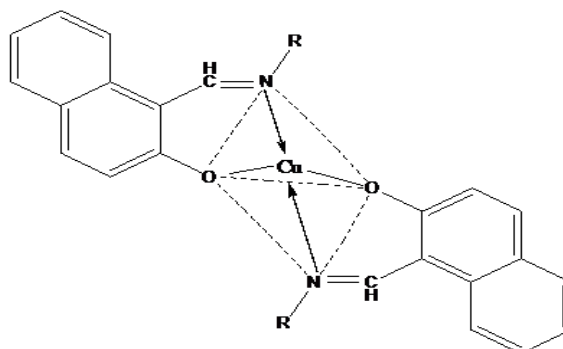
Le spectre visible de  $[\text{Cu}(\text{HL}_1)\text{OAc}]$  montre deux bandes à 770 et 550 nm. Elles sont dues, respectivement, aux transitions  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_{1g}$  et  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$  caractérisant une géométrie plan-carrée autour de l'ion Cu(II) [134]. Par ailleurs, ce complexe présente un moment magnétique égale à 0,89 BM. Cette faible valeur reflète une forte interaction cuivre-cuivre [142]. On propose, alors, une structure dimérique pour ce complexe (figure 15), assurée par un pont oxygène. Pour les complexes dérivés des autres ligands, on relève des valeurs du moment magnétique, indiquant une forme monomérique. Dans le spectre visible de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ , on observe quatre bandes situées à 790, 640, 510 et 474 nm. La valeur du moment magnétique pour ce complexe est de 1,73 BM. Ces arguments nous permettent de proposer une géométrie tétraédrique déformée autour de l'ion Cu(II) (figure 16) [143,144].



**Figure 15 :** Structure plan-carrée en dimère du complexes  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$

L'apparition d'une forte bande à 690 nm avec un épaulement au environ de 650 nm, dans le spectre visible, et la valeur du moment magnétique égale à 1,59 BM sont pour une structure plan-carrée [134] pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ . Le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  présente un

comportement similaire à celui de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ . Une structure tétraédrique déformée lui est proposée (figure 16).



**Figure 16:** Structure tétraédrique des complexes du cuivre avec les sulfonylhydrazones dérivées de l'hydroxy-2 naphthaldehyde-1

### 3- Complexes du cobalt

Comme pour le cuivre avec  $\text{H}_2\text{L}_1$ , l'acétate de cobalt donne avec le p-toluènesulphonylhydrazone de salicylaldéhyde ( $\text{H}_2\text{L}_3$ ) un complexe de formule  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$ . Avec le benzenesulphonylhydrazone de salicylaldéhyde ( $\text{H}_2\text{L}_1$ ), une molécule d'eau prend part à la formation du complexe de cobalt (II). La formule proposée est  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$ . Pour les complexes dérivés du benzène- et p-toluènesulphonylhydrazones de l'hydroxy-2 naphthaldehyde ;  $\text{H}_2\text{L}_2$  et  $\text{H}_2\text{L}_4$  respectivement, ils sont représentés par la formule  $[\text{Co}(\text{HL}_n)_2]$ , avec  $n = 2$  et  $4$ . A la précipitation, le pH du mélange est au voisinage de 6. Les valeurs de point de fusion (tableau 4) indiquent que la stabilité des complexes de cobalt est intermédiaire comparativement à celle des complexes du nickel et du cuivre. Les faibles valeurs de la conductance molaire dans le DMF indiquent que ces complexes sont des non-électrolytes.

**Tableau 4:** Résultats physiques et analytiques des complexes de Co(II)

Complexe	Couleur	PF (°C)	%C trouvé (calculé)	%H trouvé (calculé)	%N trouvé (calculé)	%Co trouvé (calculé)	$\Lambda^* \text{ m}$ (DMF)
$[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$	Vert bleuâtre	> 260	48,8 (49,8)	2,9 (3,9)	8,4 (8,9)	9,2 (9,6)	6
$[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$	Grenat	243	57,5 (57,6)	3,4 (3,7)	7,8 (7,9)	9,0 (8,3)	3
$[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$	Vert bleuâtre	> 260	47,4 (47,2)	3,2 (4,0)	7,6 (6,9)	15,4 (14,5)	4
$[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$	Grenat	243	59,0 (58,6)	4,3 (4,1)	8,3 (7,6)	7,6 (8,0)	4

\*  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

### a- Caractérisation spectrale et magnétique

De même que pour les complexes de nickel et de cuivre, l'analyse des spectres infrarouge des ligands et des complexes de cobalt indique la participation des groupements azométhine et hydroxyle aux liaisons datives avec le cobalt (II). Les mêmes arguments sont considérés pour confirmer cette participation. La présence de la molécule H<sub>2</sub>O dans le complexe dérivé de H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> ([Co (HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]) est confirmée par une large bande centrée à 3400 cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR de ce complexe. L'apparition d'une bande aux environ de 1500 cm<sup>-1</sup> pour le spectre IR du complexe [Co(HL<sub>3</sub>)OAc] justifie la participation de l'acétate à la formation des liaisons de coordination avec Co (II).

On relève sur le spectre visible du complexe [Co(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] une bande large centrée à 516 nm. Le complexe [Co(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] présente quatre bandes à 690, 610, 480 et 440 nm. Les valeurs du moment magnétique sont 2,59 BM pour le premier complexe et 2,71 BM pour le deuxième. Toutes ces observations sont en faveur d'une structure plan-carrée autour de l'ion Co(II) [145]. Les deux autres complexes, [Co(HL<sub>3</sub>)OAc] et [Co(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] présentent, respectivement, des bandes à 610, 560 et 480 nm, et à 745 nm. Les deux premières bandes sont dues à la transition T<sub>1</sub>(F) → T<sub>1</sub>(P) dans une géométrie tétraédrique [146]. Le dédoublement de cette bande peut être dû à un abaissement de symétrie autour de l'ion Co(II) [147]. La transition à 480 nm est due à un transfert de charge. La valeur normale du moment magnétique, indique une forme monomérique pour [Co(HL<sub>3</sub>)OAc], qui nous permet, par suite, de conclure une liaison bidentée de l'acétate avec l'ion Co(II) par l'intermédiaire de ses deux oxygènes. La bande à 745 nm, caractérise la transition <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P) pour [Co(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Les valeurs du moment magnétique pour les deux complexes, respectivement, égale à 4,24 et 4,43 BM, sont pour une géométrie tétraédrique autour de Co(II) [125].

### III- Propriétés électrochimiques des ligands

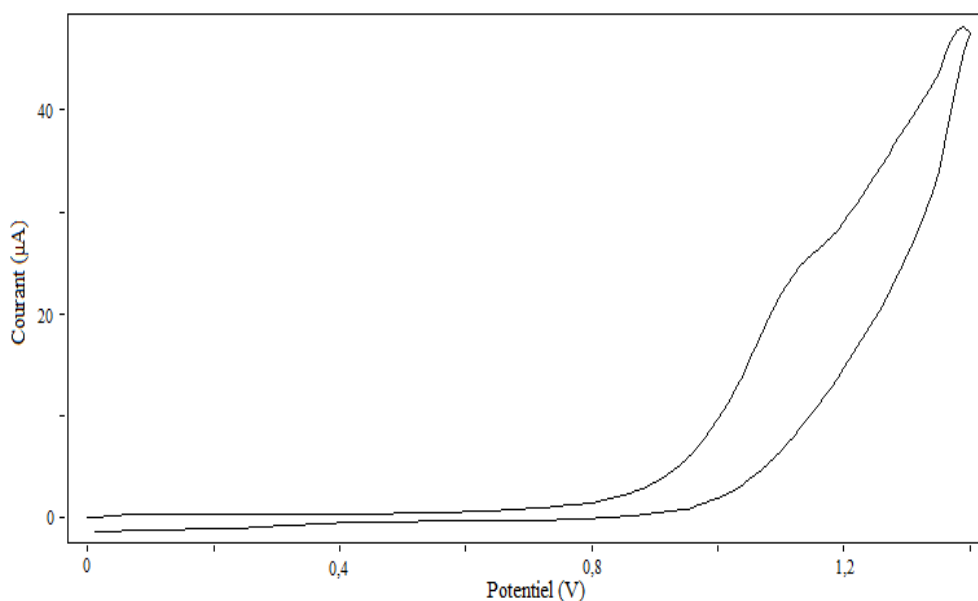
Les voltampérogrammes cycliques des quatre ligands seuls ont été réalisés, sur l'électrode de carbone, dans deux solvants différents (DMSO et DMF) en présence du perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) 0,1 M comme électrolyte support, afin de les comparer à ceux des complexes correspondants dans les mêmes conditions. Effectivement, cette comparaison nous a permis de distinguer le phénomène électrochimique relatif à l'ion métallique (Cu(II), Ni(II) ou Co(II)) de celui du ligand, dans le complexe considéré. Par la suite, l'étude électrochimique est particulièrement axée sur le comportement redox des ions métalliques des complexes en solution dans les deux solvants.



### 1- Les voltampérogrammes cycliques des ligands dans le DMSO

Un balayage de potentiel dans la région 0-1,4 V, avec une vitesse de balayage égale à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , est imposé à l'électrode de carbone vitreux qui plonge dans les solutions de ligands 1 mmol/L dans le système DMSO-TBAP 0,1 mol/L.

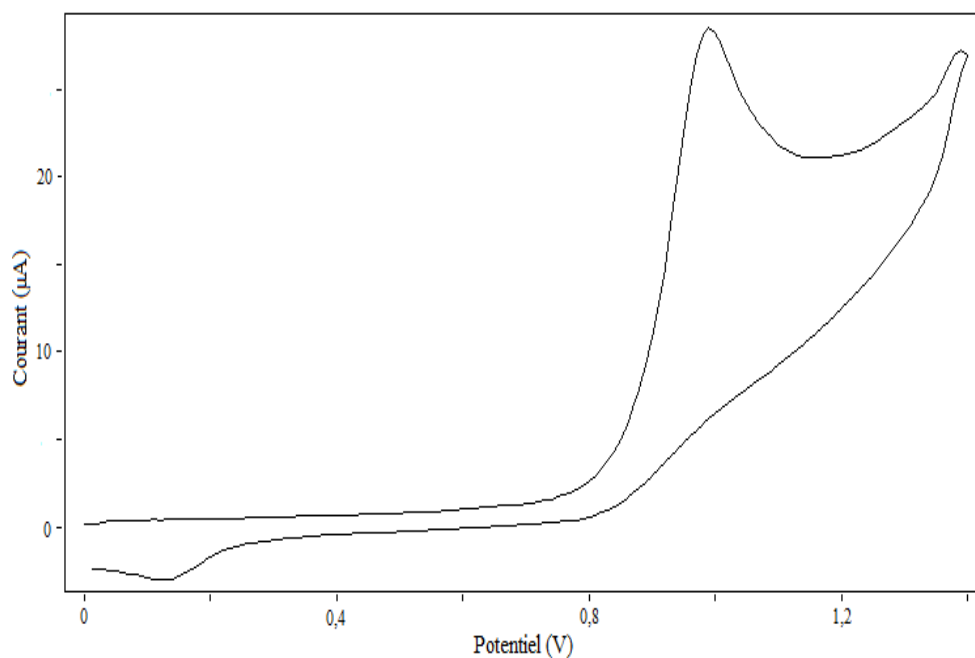
Le voltampérogramme du benzènesulfonylhydrazone de salicylaldéhyde ( $\text{H}_2\text{L}_1$ ) montre, dans la direction anodique, un faible pic aux environs de 1,15 V (figure 17).



**Figure 17 :** Voltampérogramme Cyclique de  $\text{H}_2\text{L}_1$  1 mmol/L dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; sur carbone vitreux (GCE) ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

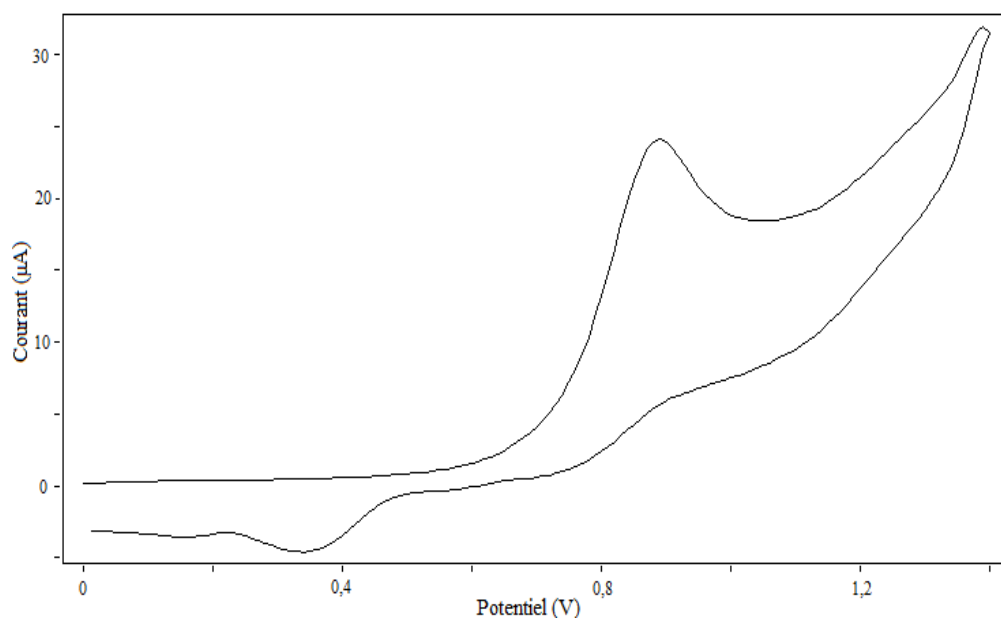
Il est à mentionner que l'électrolyte support  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{ClO}_4$  dans le DMSO ne montre aucune activité redox dans le domaine de potentiel étudié. Le processus anodique sur la figure 17, correspond alors à un comportement redox du ligand. Cette vague d'oxydation irréversible peut être attribué à la formation d'un radical cation (perte d'un électron sur le doublet non liant de l'atome d'azote amine du groupement NH de la fonction hydrazone) [92,95-97]

Le voltamogramme du p-toluènesulphonylhydrazone de salicylaldéhyde ( $\text{H}_2\text{L}_3$ ) enregistré en figure 18, dans les mêmes conditions, donne un signal à, environ, 1 V au cours du balayage aller (branche anodique), attribué à l'oxydation du groupement NH dans  $\text{H}_2\text{L}_3$ . Cette valeur légèrement plus faible que celui du même signal pour  $\text{H}_2\text{L}_1$ , peut être expliquée par l'effet donneur du groupement méthyle en position para. On remarque, au potentiel égal à 70 mV, un faible pic cathodique (balayage retour) qui est associé au pic anodique (1 V) du balayage aller. Le grand écart entre les potentiels des deux pics ainsi que la différence des deux courants correspondant nous permet d'avancer que le processus en question est irréversible.

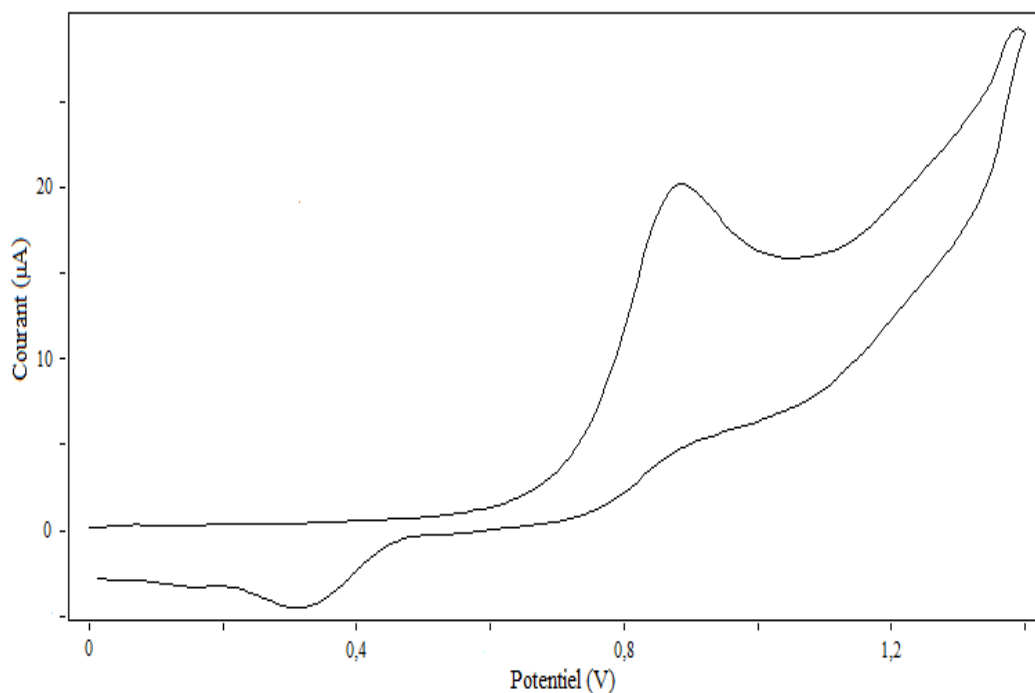


**Figure 18 :** Voltampérogramme Cyclique de  $H_2L_3$  1 mmol/L dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE et à vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ °C}$ .

Le voltampérogramme du benzènesulphonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1 ( $H_2L_2$ ) est identique à celui de son homologue p-toluènesulphonyl-hydrazone ( $H_2L_4$ ). Le pic enregistré à 870 mV, au cours du balayage anodique (fig. 19 et 20) semble assez décalé par rapport à ceux de  $H_2L_1$  et  $H_2L_3$  pour l'attribuer à l'oxydation du groupement NH, et par suite on attribue le pic anodique à une oxydation irréversible du groupement naphthyle [72]. Les signaux qui apparaissent au balayage retour peuvent être associés au pic d'oxydation du groupement naphthyle. Le pic d'oxydation de NH n'est pas visible, il est probablement masqué par celui du groupement naphthyle.



**Figure 19 :** Voltampérogramme Cyclique de  $H_2L_2$  1 mmol/L dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE et à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



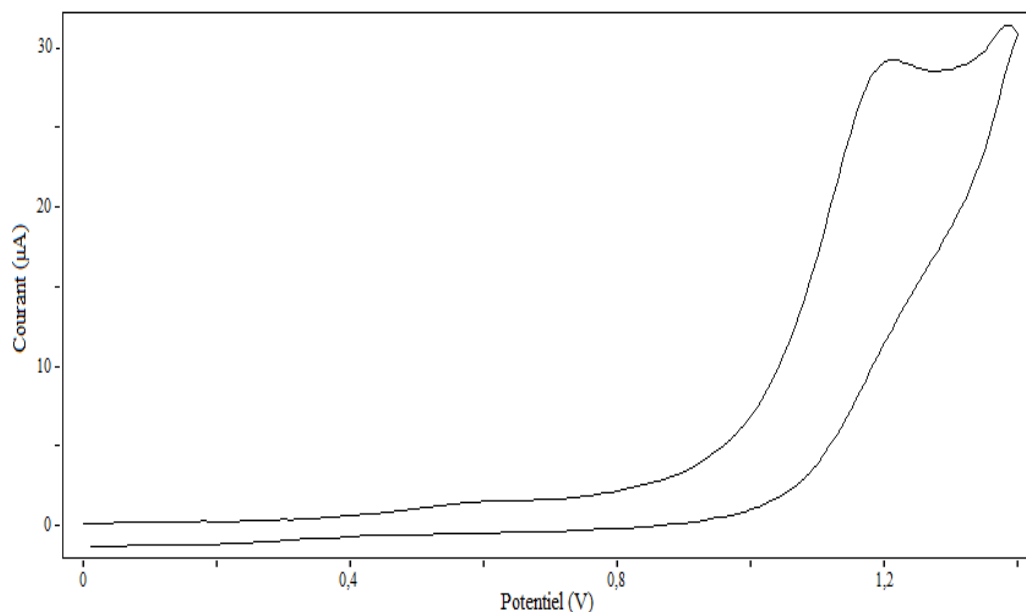
**Figure 20 :** Voltampérogramme Cyclique de  $H_2L_4$  1 mmol/L dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2- Les voltampérogrammes cycliques des ligands dans le DMF

Les voltampérogrammes cycliques, relatifs aux quatre ligands, sont aussi établis dans le DMF pour un intervalle de potentiel allant de 0 à 1,4 V, avec une vitesse de balayage de 100

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en présence de l'électrolyte indifférent  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{ClO}_4$ . Ces voltamogrammes sont très semblables à ceux obtenus dans le DMSO.

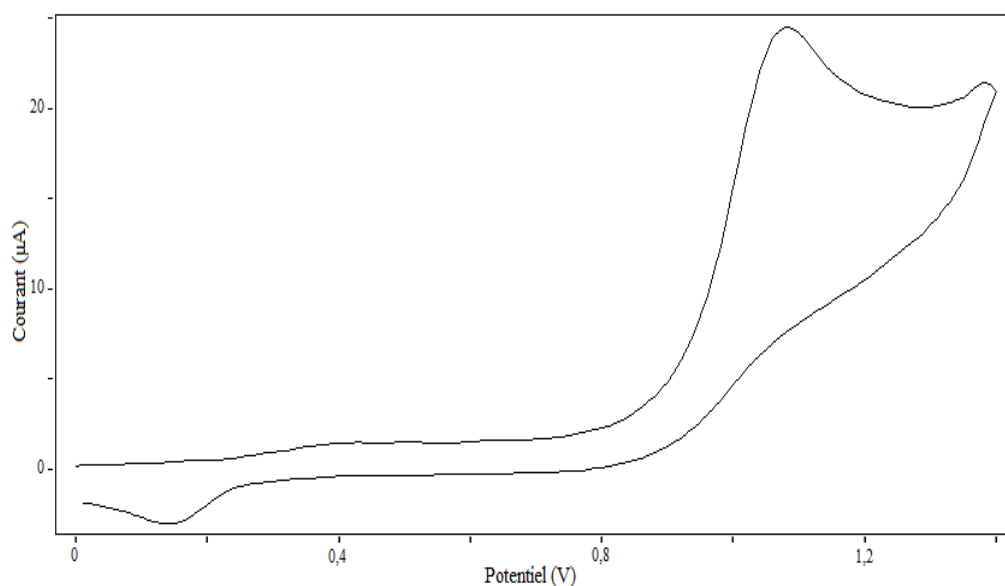
Sur la figure 21, le balayage aller (anodique) montre un pic situé à 1,2 V vs Ag/AgCl pour le ligand  $\text{H}_2\text{L}_1$ . Il est attribué à l'oxydation irréversible du groupement NH. Effectivement, aucun phénomène de réduction n'apparaît au balayage retour.



**Figure 21** : Voltampérométrie Cyclique de  $\text{H}_2\text{L}_1$  1 mmol/L dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ce pic se trouve déplacé vers un potentiel plus positif, et apparaît de manière plus nette que celui du même ligand dans le DMSO (figure 17).

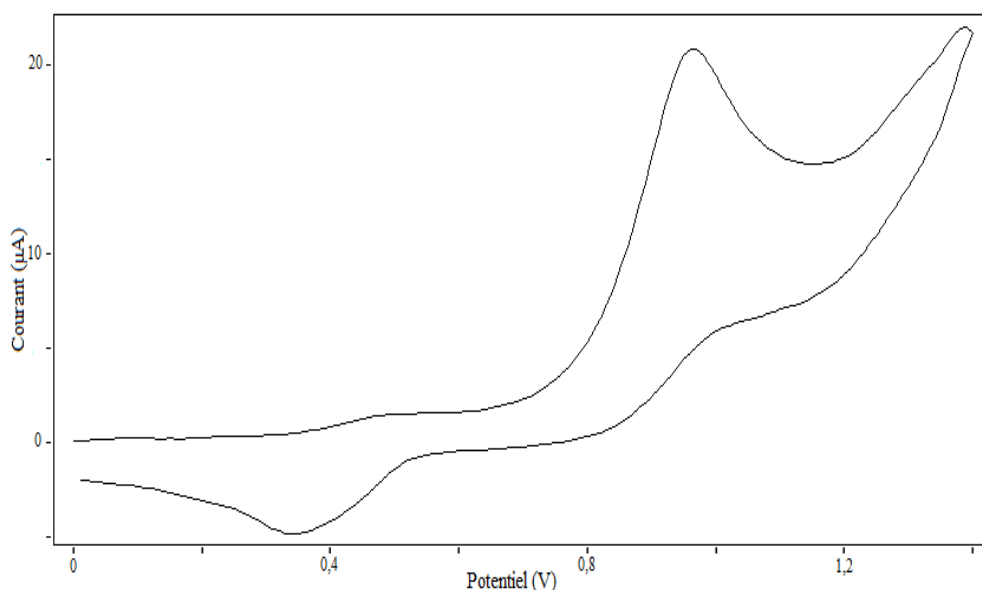
Le voltampérométrie cyclique de  $\text{H}_2\text{L}_3$ , présenté sur la figure 22, montre les mêmes phénomènes électrochimiques que celui du même ligand dans le DMSO, avec un léger déplacement positif du pic d'oxydation de NH, situé cette fois-ci à 1,065 V. On relève, également, un déplacement négatif de ce pic par rapport à celui de  $\text{H}_2\text{L}_1$  apparaissant à 1,2 V vs Ag/AgCl dans le même solvant, et qui peut être rendu à un apport électronique du groupement méthyle qui rend l'oxydation plus aisée.



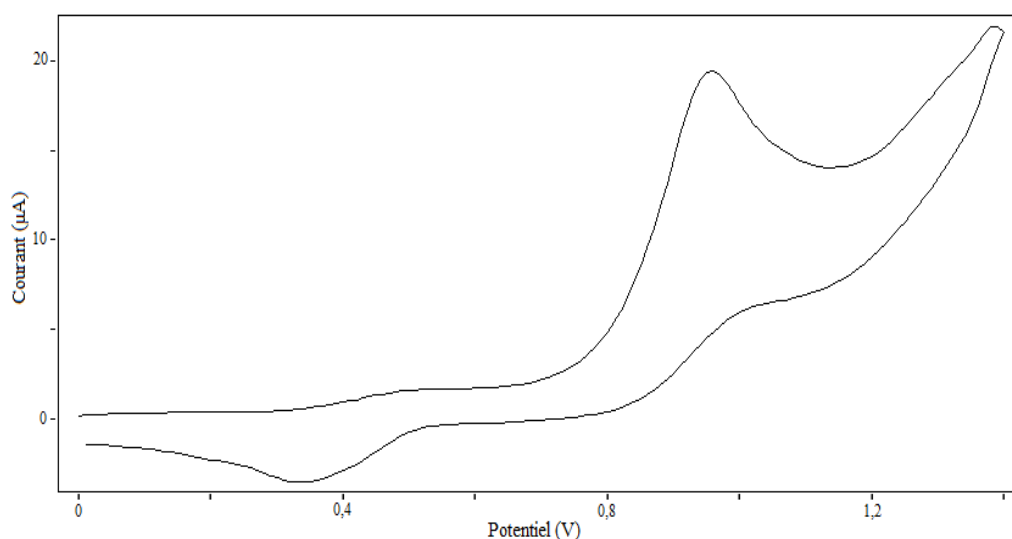
**Figure 22 :** Voltampérométrie Cyclique de  $H_2L_3$  1 mmol/L dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On enregistre, sur les figures 23 et 24, une même morphologie des voltampérométries cycliques des ligands NBSH et NTSH. Comme dans le cas de DMSO, les deux ligands présentent le même phénomène anodique, au balayage aller, avec un déplacement plus important vers les potentiels positifs (100 mV) pour le pic d'oxydation attribué au groupement naphthyle, qui apparaît à 970 mV au lieu de 870 mV dans le cas de DMSO. Au balayage retour, on assiste à l'apparition des mêmes phénomènes de réduction associés au produit engendré par oxydation du groupement naphthyle.

Le déplacement positif des valeurs de potentiel (oxydation plus difficile) dans le cas de DMF par rapport au DMSO peut être dû à la valeur du nombre de donation (DN), qui est relativement plus grand dans le cas de DMSO (29,8 pour le DMSO et 26,6 pour le DMF). Le DMSO serait le mieux placé pour stabiliser le radical cation de chaque ligand obtenu par oxydation sur l'électrode de travail (carbone vitreux), d'où une oxydation anodique plus facile.



**Figure 23 :** Voltampérogramme cyclique de  $H_2L_2$  1 mmol/L dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Figure 24 :** Voltampérogramme cyclique de  $H_2L_4$  1mmol/L dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### IV- Propriétés électrochimiques des complexes

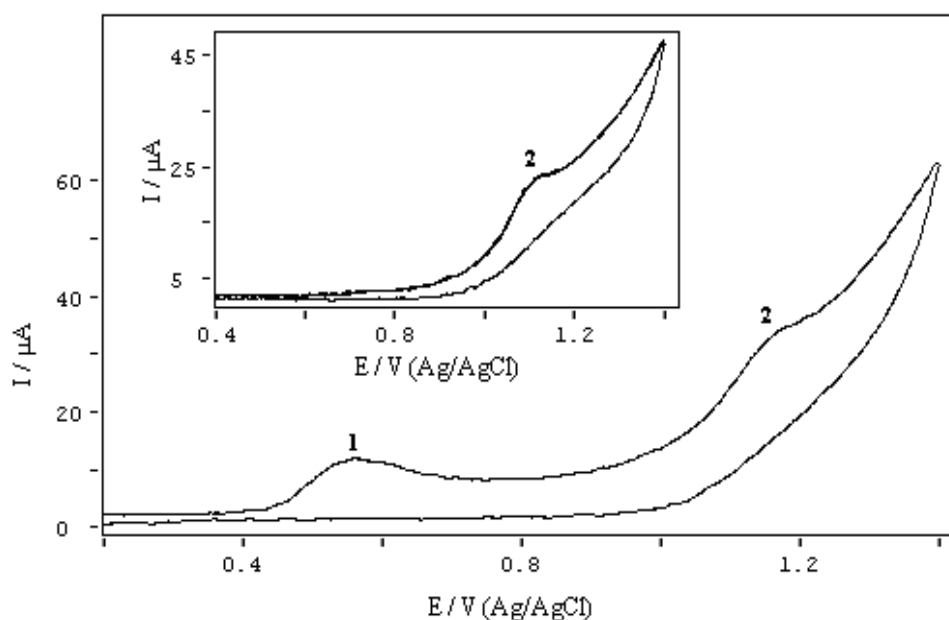
Nous avons étudié les propriétés électrochimiques des complexes par voltampérométrie dans le DMSO et le DMF sur une électrode en carbone vitreux (GCE) en présence de TBAP comme électrolyte support. Seuls les complexes du nickel ont été étudiés en présence, aussi, de TEAP comme électrolyte support. Cette dernière étude a fait l'objet de notre article.

### 1- Complexes du nickel dans le DMSO-TEAP

Les complexes du nickel, à différentes concentrations, sont étudiés par voltampérométrie cyclique. Ils ont des comportements électrochimiques semblables dans les mêmes conditions, et dépendent de la gamme de potentiel.

#### a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH

Le voltampérogramme cyclique du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  déterminé dans le DMSO en présence de  $(\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4)$  0,1 mol/L comme électrolyte support, et qui est similaire à celui du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$ , est représenté par la figure 25. Dans la direction anodique, le voltampérogramme obtenu sur une électrode de carbone vitreux, montre deux pics correspondant aux valeurs de potentiel anodique  $E_{\text{pa}}$  égales à 0,58 V (pic 1) et 1,22 V (pic 2).



**Figure 25:** Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  1 mmol/L ; dans DMSO-TEAP 0,1 mol/L ; sur GCE ;  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . La courbe interne montre le CV de  $\text{H}_2\text{L}_1$  (1 mmol/L) dans la même solution.

Il est à mentionner que l'électrolyte support, seul dans le DMSO, ne montre aucune activité redox dans le domaine de potentiel étudié. Le processus anodique correspondant au pic 2 ne peut être que le résultat d'un processus redox du ligand ( $\text{H}_2\text{L}_1$ ). Ce signal, aussi observé sur le voltampérogramme de  $\text{H}_2\text{L}_1$  seul, dans des conditions similaires, est attribué à une oxydation irréversible du groupement NH. L'autre pic (pic 1) observé sur la figure 25, est supposé être le résultat d'une oxydation se passant au niveau de l'ion  $\text{Ni}(\text{II})$ . Etant donné que le but principal de

cette étude, est l'investigation du processus associé au pic 1 qui est directement lié à l'oxydation de Ni(II), des détails concernant les autres pics ne seront pas discutés. Ce couple redox, étudié à différentes vitesses de balayage ( $v$ ), allant de 10 à 2000 mV/s, montre une variation linéaire de  $I_{pa1}$  (pic de courant d'oxydation) avec  $v^{1/2}$  pour des concentrations inférieures ou égales à 3 mmol/L (figure 26). Aussi, la pente  $\Delta E/\Delta \log v$ , estimée à une valeur de 0,046 V, est plus grande à celle caractérisant un processus réversible. Tout cela nous permet de suggérer que le processus Ni(II)-Ni(III) au niveau du complexe considéré pour des concentrations  $\leq 3 \text{ mmol L}^{-1}$  est irréversible, et qu'il est contrôlé par diffusion. On a aussi déterminé la valeur du coefficient de symétrie  $\alpha$ , en utilisant l'équation 4 [148]. Cette valeur évaluée à 0,45 quand  $n$  est égale à 1, confirme la nature irréversible du processus Ni(II)-Ni(III) à l'électrode.

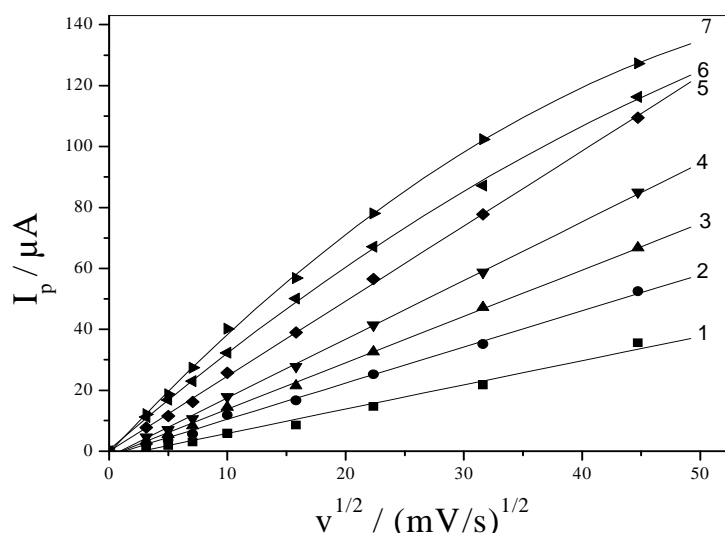
$$E_p - E_{p/2} = \frac{48 \text{ mV}}{\alpha n} \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

où  $E_{p/2}$  est le potentiel de demi-pic et  $n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans l'oxydation de Ni(II).

Pour les valeurs de  $E_p$  et de  $E_{p/2}$ , on a utilisé le voltampérogramme du complexe en question pour une concentration de 1 mmol/L et une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

D'un autre côté, pour des concentrations plus élevées ( $> 3 \text{ mmol/L}$ ) et pour des vitesses de balayage supérieures à 400 mV.s<sup>-1</sup>, la figure 26 montre que  $I_p$  n'augmente plus linéairement en fonction de  $v^{1/2}$ , elle met en évidence plutôt une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage. Ces critères constituent la preuve d'une oxydation irréversible accompagnée d'une réaction chimique homogène à des concentrations supérieures à 3 mmol L<sup>-1</sup> en ce complexe.



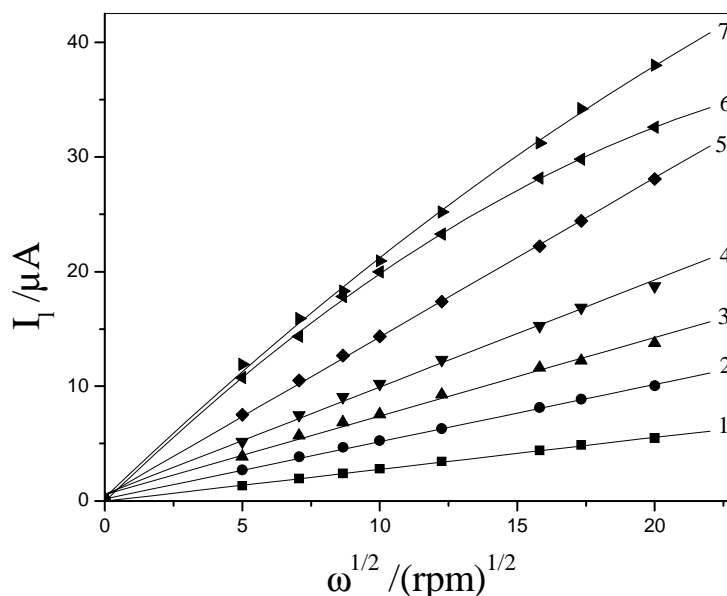


**Figure 26 :** Variation du courant de pic anodique  $I_{pa1}$  vs  $v^{1/2}$ , pour différentes concentrations de  $[Ni(HL_1)_2]$ : (1) 0,5 ; (2) 1,0 ; (3) 1,5 ; (4) 2,0 ; (5) 3,0 ; (6) 4,0 ; (7) 4,5 (mmol/L).

Afin d'élucider le mécanisme de cette réaction, nous avons réalisé l'expérience à différentes vitesses de rotation sur une électrode à disque tournant (RDE) pour le complexe  $[Ni(HL_1)_2]$ , et ceci pour diverses concentrations dans le DMSO-TEAP 0,1 mol/L. La figure 27 donne le tracé des résultats selon l'équation de Levich (II-1):

$$I_l = 0.620 n F A D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} C_0$$

où  $D$ ,  $v$ ,  $\omega$  et  $C_0$  sont respectivement; le coefficient de diffusion, la viscosité cinématique, la vitesse de rotation et la concentration du complexe en solution, les autres paramètres gardent leur signification conventionnelle. L'équation de Levich prévoit un tracé linéaire de  $I_l$  (courant limite) en fonction de  $\omega^{1/2}$ . Ceci est bien vérifié dans notre cas, pour des concentrations inférieures à 3 mM (figure 27), tandis que pour des concentrations plus élevées les tracés correspondant se trouvent en forme courbée. Cette forme curviligne est un signe d'une limitation cinétique [149].



**Figure 27 :** Variation du courant limite, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, pour différentes concentrations de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  : (1) 0,5 ; (2) 1,0 ; (3) 1,5 ; (4) 2,0 ; (5) 3,0 ; (6) 4,0 ; (7) 4,5 (mmol/L);  $10 \text{ mV s}^{-1}$  ;  $25^\circ\text{C}$ .

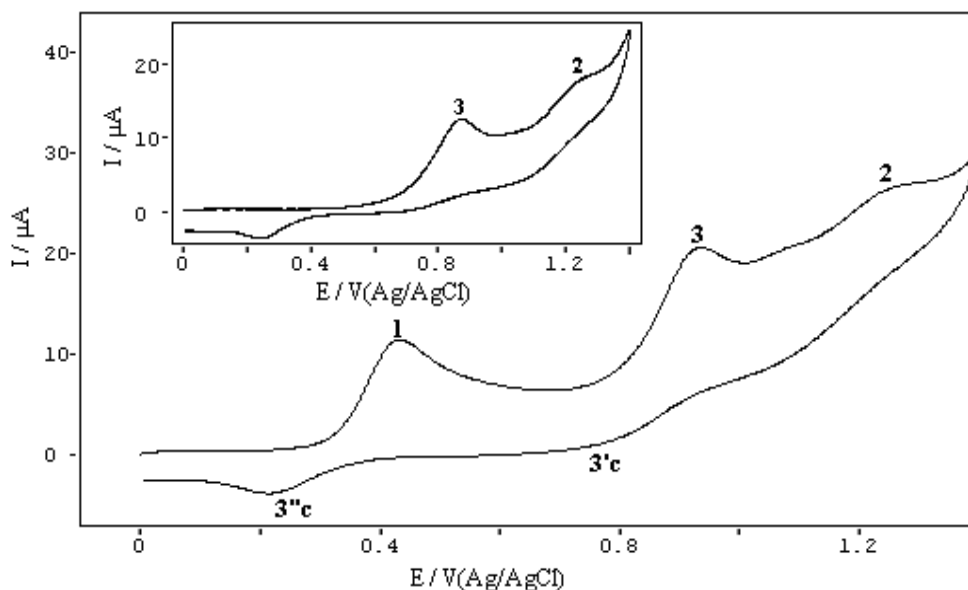
Le comportement du courant de pic d'oxydation ( $I_{\text{pa}1}$  vs.  $v^{1/2}$ ) ainsi que le courant limite ( $I_l$  vs.  $\omega^{1/2}$ ) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  est identique à celui de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$ .

#### **b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH**

Le voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  sur une électrode de carbone vitreux (GCE) avec le DMSO comme solvant (figure 28) est très semblable à celui de  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ .

Le voltampérogramme obtenu, dans la direction anodique, affiche trois pics d'oxydation (1, 3 et 2) à  $25^\circ\text{C}$  et à vitesse de balayage  $v$  égale à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

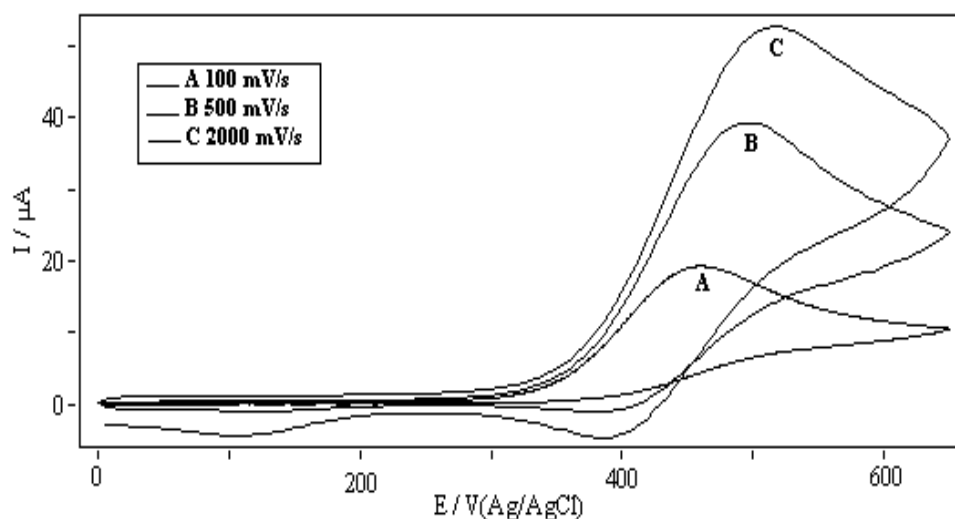
Les deux processus anodiques relatifs aux pics 3 et 2, ainsi que les pics cathodiques  $3'c$  et  $2'c$ , résultent des processus redox des ligands  $\text{H}_2\text{L}_2$  et  $\text{H}_2\text{L}_4$ . Ces signaux sont aussi observés sur le voltampérogramme cyclique de  $\text{H}_2\text{L}_2$  et de  $\text{H}_2\text{L}_4$  seuls, établis dans les mêmes conditions.



**Figure 28 :** Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  1 mmol/L ; dans DMSO-TEAP 0,1 mol/L ; sur GCE ;  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . La courbe interne présente le CV de  $\text{H}_2\text{L}_2$  (1,0 mmol/L) dans la même solution.

Notons qu'une inversion de balayage à 1100 mV faisant, toujours, apparaitre les pics 3'c and 3''c, apporte la preuve quant à l'association de ces deux pics au pic anodique 3. Les signaux 3 et 2 sont à titre d'essai attribués, respectivement, à l'oxydation irréversible des groupements naphthyle et NH. Le signal 1 est assigné au couple redox Ni(III)/Ni(II).

D'autre part, on a remarqué que lorsqu'on augmente la vitesse de balayage pour une solution  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  le phénomène redox (pic 1) semble devenir de plus en plus réversible (figure 29). Effectivement, après inversion du potentiel à 650 mV et pour des vitesses allant de 100 à  $2000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , l'apparition d'un pic cathodique associé au pic 1 est enregistrée. Ce changement est probablement dû à l'augmentation de la vitesse de balayage et les problèmes de diffusion se posent [150]. Ceci peut être dû, aussi, au fait que la réaction de transfert électronique est suivie par une réaction chimique. On note que pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  ce phénomène n'est pas observé quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel étudiée.



**Figure 29 :** Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  2,0 mmol/L à différentes vitesses de balayage.

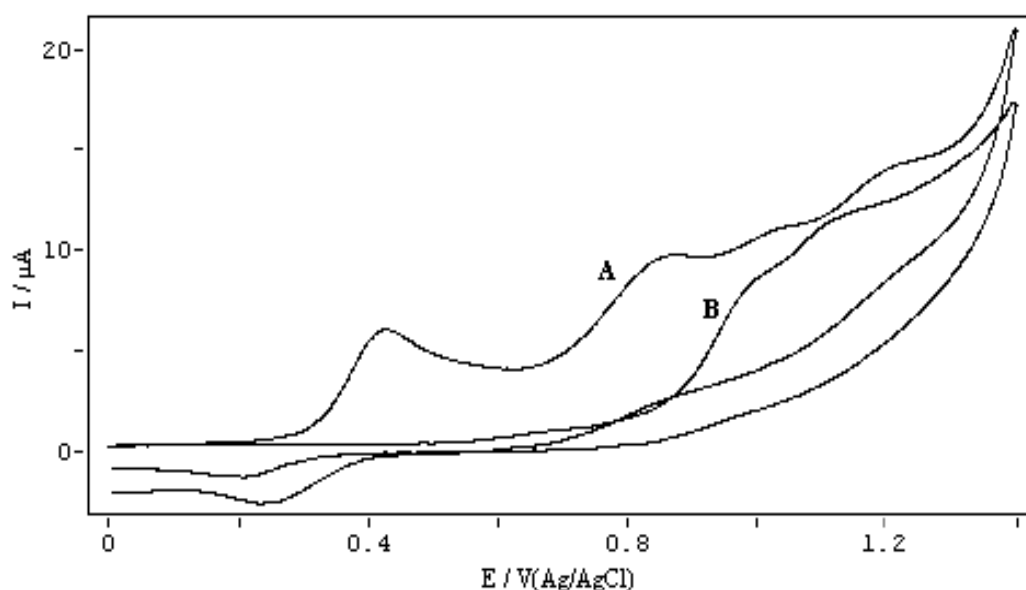
D'autre part, le courant de pic  $I_p$  pour l'oxydation de Ni(II) (pic 1 de la figure 28), augmente linéairement avec la concentration de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  en solution dans l'intervalle 0,5 ÷ 2 mmol/L. A des concentrations supérieures à 2 mmol/L, cette variation n'est plus linéaire. Le courant  $I_p$  présente, en outre, une variation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage dans le domaine de vitesse 100.-2000  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des concentrations de complexe inférieures ou égales à 2 mmol/L. Pour des concentrations plus élevées, le courant continue à augmenter en fonction de la vitesse de balayage avec une relation qui n'est plus linéaire.

En plus, l'étude sur électrode à disque tournant (RDE) montre, aussi, qu'à des concentrations  $\leq 2$  mmol/L, le courant limite augmente linéairement avec la vitesse de rotation ( $\omega$ ) de l'électrode. Alors que cette augmentation est plutôt curviligne pour des concentrations plus élevées. Toutes ces constatations indiquent que l'oxydation de Ni(II) dans  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  correspondant au pic 1, est une réaction contrôlée par diffusion dans tout l'intervalle de vitesse de balayage de potentiel étudié pour des concentrations  $\leq 2$  mmol/L. Tandis que, le courant sera régi par la vitesse de transfert de charge ou bien par une réaction chimique, aux concentrations plus élevées. D'ailleurs, il est possible de suggérer que la formation des complexes de Ni(III) se fait selon un transfert d'électron suivi d'une réaction chimique relativement rapide, qui est probablement la dissociation partielle de ces complexes.

### c- Electrolyse du complexe dérivé de NBSH

Par ailleurs, une préparation par électrolyse à potentiel contrôlé a été menée dans une cellule séparée. Une oxydation exhaustive de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  a été mise en œuvre à potentiel imposé

(500 mV). 20 mL d'une solution de complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$   $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  constitue l'analyte et comme cathode une électrode de platine est utilisée. Le résultat de l'électrolyse indique, approximativement, qu'un électron est transféré par molécule ( $n = 1,2$ ). Puisque le courant de pic  $I_{\text{pa1}}$  pour les autres complexes étudiés présente approximativement la même grandeur, le nombre d'électron impliqué, par suite, dans l'oxydation de Ni (II) est évalué à 1. A la fin de l'électrolyse du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ , la solution résultante est soumise à un balayage, aller retour, de potentiel dans l'intervalle 0 - 1400 mV, le voltampérogramme cyclique correspondant ne présente plus de pic relatif à l'oxydation  $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(\text{III})$  (figure 30).



**Figure 30 :** Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$   $0,5 \text{ mmol/L}$  avant (A) et après (B) une oxydation exhaustive.

#### d- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Ni(II)

Les données électrochimiques des complexes de nickel étudiés sont regroupées dans le tableau 5. Un changement des valeurs de potentiel formel du couple nickel(III)/nickel(II) est observé suite à la substitution de ligand, le long de cette série. Lorsqu'on compare les potentiels redox des complexes  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  impliquant les mêmes sites d'atomes donneurs et des tailles différentes des agents de chélation ( $\text{H}_2\text{L}_3$  et  $\text{H}_2\text{L}_4$ ), on observe que le nickel (III) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  est plus stable thermodynamiquement (voir le potentiel de  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  abaissé de 140 mV). Le même résultat est observé lorsqu'on compare les potentiels redox de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ . L'abaissement du potentiel de  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ , dans ce cas, est de 150 mV en faveur de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ . Les plus faibles valeurs du potentiel d'oxydation pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ , peuvent être le résultat de la capacité du groupement naphthyle à stabiliser cet état

d'oxydation avec une plus grande extension que le fait le groupement phényle (tableau 5). En effet, le remplacement du phényle par le fragment naphthyle entraîne une augmentation dans le caractère aromatique. Cette augmentation en caractère aromatique est suffisante pour produire un tel déplacement négatif, observé du potentiel formel. La densité électronique au niveau du métal central augmente également, lorsque le caractère aromatique est plus important, et par suite l'oxydation est plus facile. Par ailleurs, le groupement méthyle participe à ce phénomène par son effet inductif donneur, mais de manière plus faible ; on relève un déplacement négatif de 30 mV pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  et de 20 mV pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  par rapport, respectivement, à  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ .

**Tableau 5** : Potentiels de pic d'oxydation et de réduction des complexes\* étudiés, déterminés par voltampérométrie cyclique.

Complex	Ep/V				
	Ep <sub>a</sub> (1)	Ep <sub>a</sub> (2)	Ep <sub>a</sub> (3)	Ep <sub>c</sub> (3'c)	Ep <sub>c</sub> (3''c)
$[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$	0,58	1,22	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$	0,43	1,28	0,95	0,81	0,23
$[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$	0,55	1,23	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$	0,41	1,25	0,94	0,81	0,23

\* c = 2 mM dans DMSO-TEAP (0,1 mol/L), E (V vs Ag/AgCl/3 M KCl) ; vitesse de balayage 100 mV s<sup>-1</sup>. E<sub>pa</sub> et E<sub>pc</sub> correspondent, respectivement aux pics anodique et cathodique.

## 2- Complexes du nickel dans le DMSO-TBAP

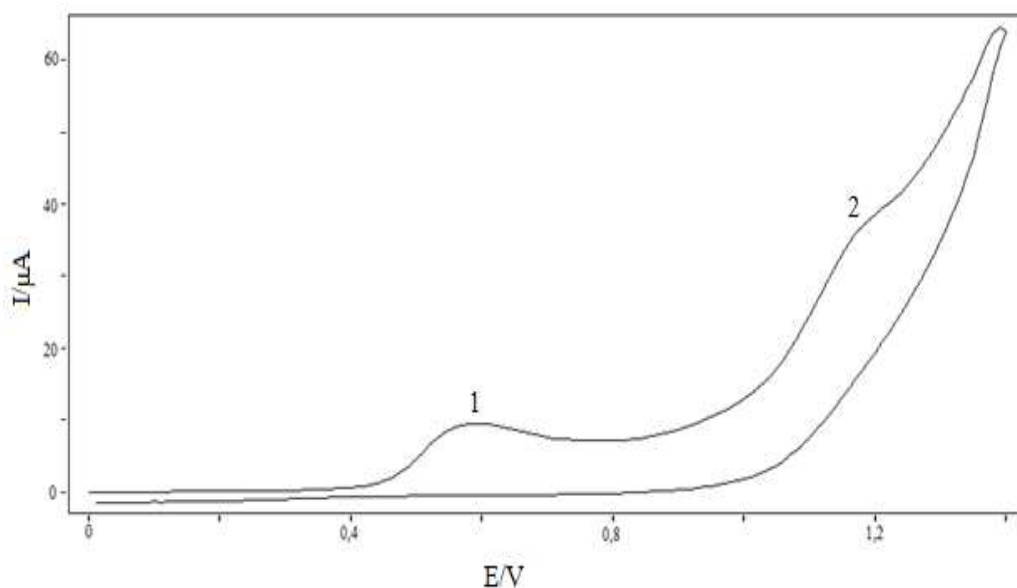
La voltampérométrie cyclique a été également suivie pour les complexes du nickel dans le système DMSO.-TBAP. Cette étude a été dictée par le manque de l'électrolyte support (TEAP) d'une part, et aussi dans le but d'établir une étude comparative du comportement redox des complexes étudiés dans deux solvants différents (DMSO et DMF) en présence du même électrolyte support.

On a établi les voltampérogrammes cycliques des complexes du nickel, dérivés des quatre ligands H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>L<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>L<sub>4</sub>, sur l'intervalle de potentiel 0 ÷ 1400 mV pour une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

**a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH**

Le voltampérogramme cyclique du complexe  $[Ni(HL_1)_2]$  1 mmol/L dans le DMSO avec le TBAP 0,1 mol/L sur l'électrode de travail en carbone vitreux est représenté sur la figure 31. Il est constitué de deux vagues d'oxydation notées 1 et 2, qui apparaissent, respectivement, aux potentiels  $E_{pa}$  égale à 600 et 1200 mV. Par comparaison avec le voltampérogramme du ligand libre, représenté sur la figure 17, qui comporte une vague d'oxydation au voisinage de 1200 mV, on associe la première vague (600 mV) à une oxydation de l'ion Ni(II), tandis que la deuxième vague représentera l'oxydation du groupement NH.

L'absence de tout processus redox associé à l'oxydation de Ni(II) au balayage retour, et la variation du potentiel de pic ( $E_{pa}$ ) en fonction de la vitesse de balayage (tableau 6), indiquent une oxydation irréversible au niveau de la vague 1.



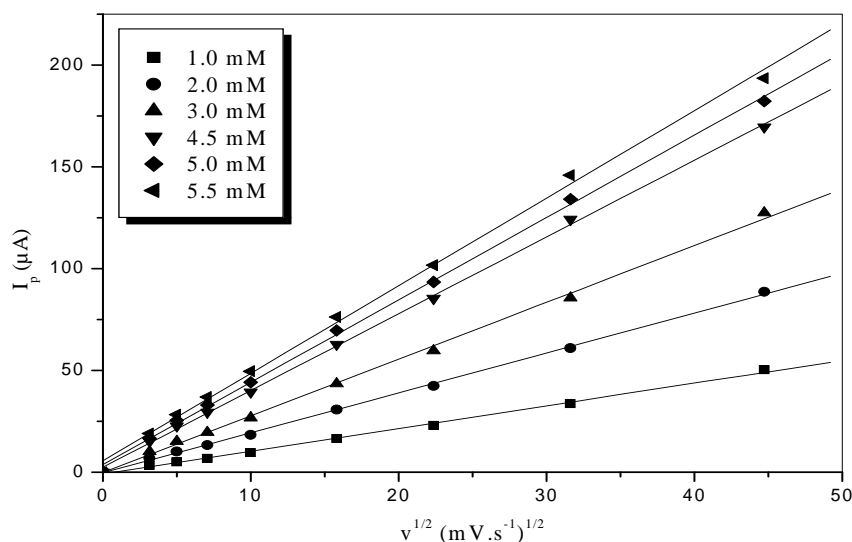
**Figure 31 :** Voltampérogramme cyclique de  $[Ni(HL_1)_2]$  1 mmol/L ; dans DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; sur GCE vs Ag/AgCl ; à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tableau 6.** Variation des potentiels de pic anodiques vs Ag/AgCl en fonction de la vitesse de balayage pour le complexe  $[Ni(HL_1)_2]$  1 mmol/L

Vitesse ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	10	25	50	100	250	500	1000	2000
$E_{pa}$ (mV)	590	595	590	590	600	610	620	640

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage de potentiel sur le courant de pic de la vague 1 montre une relation linéaire du courant  $I_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. La représentation graphique ( $I_p = f(v^{1/2})$ ) en figure 32, montre des droites pour des

concentrations du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  allant jusqu'à 5,5 mmol/L. Ce comportement fait que la diffusion contrôle aussi le processus d'oxydation irréversible de Ni(II) dans  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$ . De plus, une valeur de pente égale à 0,52 déduite de la représentation graphique  $\log I_p = f(\log v)$  (figure 33), comprise dans l'intervalle 0,5-0,66 et très proche de la valeur théorique (0,5) confirme que le processus à l'électrode est contrôlé par diffusion de manière idéale [151].

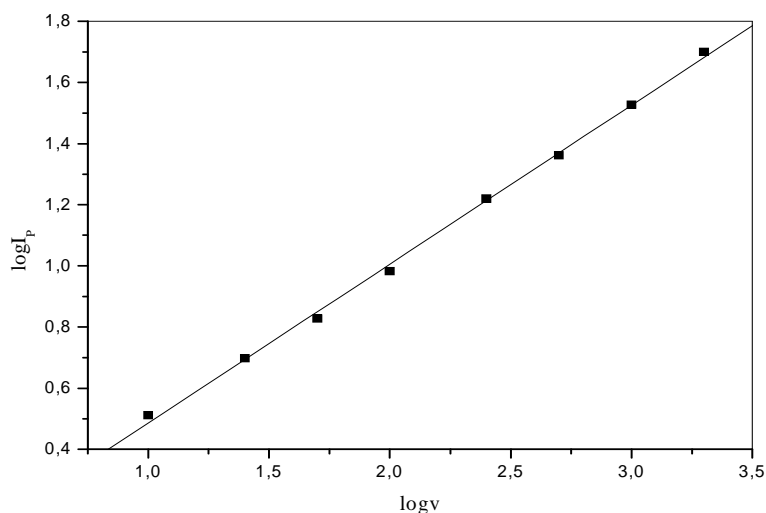


**Figure 32 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 M ; 25 °C.

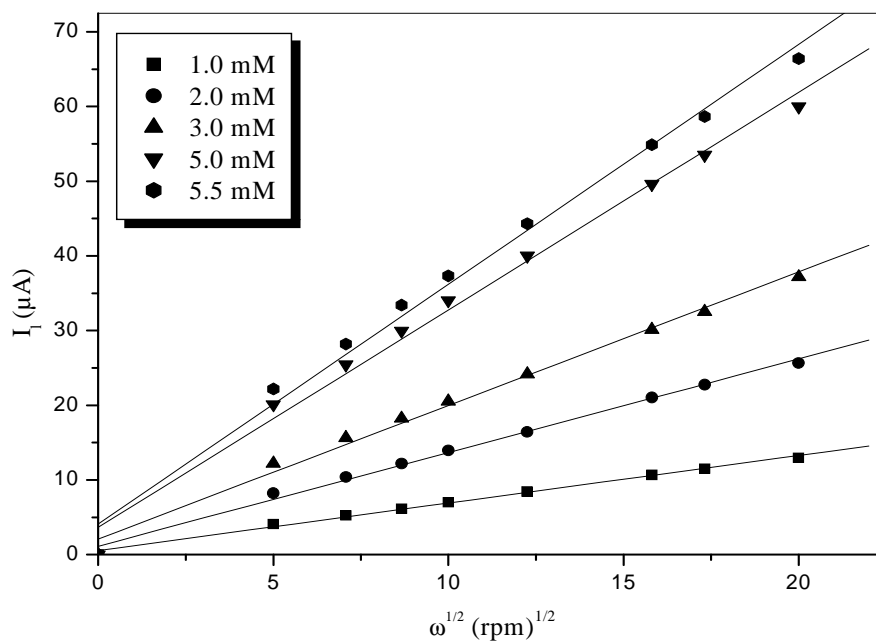
L'étude par électrode à disque tournant (RDE) pour différentes concentrations de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  dans le DMSO montre que le courant limite dépend de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux. Ce comportement est caractéristique d'un processus contrôlé par transfert de masse. Selon la littérature, l'application de l'équation de Levich (équation 1) est un test approprié pour vérifier si un processus d'électrode est réalisé sous contrôle de transfert de masse [152]. La figure 34 montre une relation linéaire entre le courant limite ( $I_l$ ) et la racine carrée de la vitesse de rotation ( $\omega^{1/2}$ ) de l'électrode pour les concentrations étudiées. Ceci confirme, bien, le contrôle par transfert de masse du processus Ni(II)-Ni(III) à l'électrode.

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  donne lieu à un voltampérogramme similaire à celui de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  (fig. 35). L'oxydation de Ni(II) apparaît au pic de potentiel situé à 580 mV (pic 1). L'oxydation du groupement NH dans le ligand  $\text{H}_2\text{L}_3$  complexé (pic 2) se situe dans la même zone de potentiel où apparaît l'oxydation de NH dans le ligand seul.

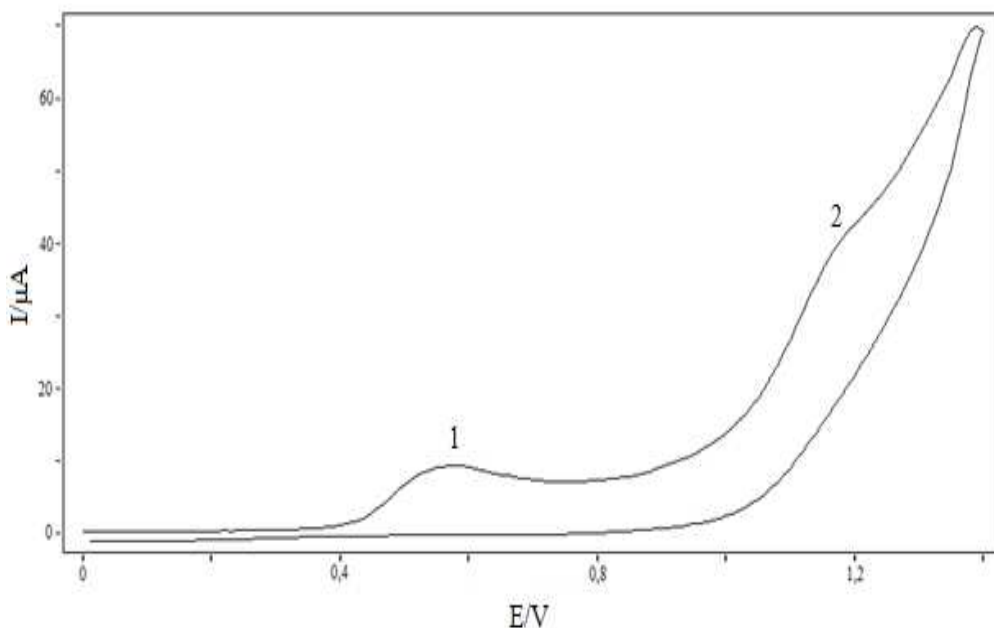




**Figure 33 :** Variation de  $\log I_p$  en fonction de  $\log v$  pour une solution du complexe,  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  1 mmol/L, dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.



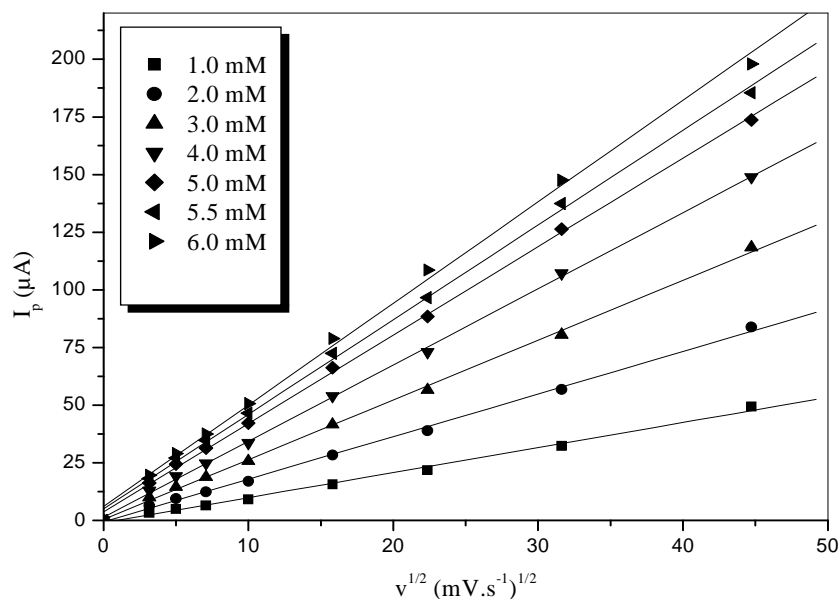
**Figure 34 :** Variation du courant limite, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 M.



**Figure 35 :** Voltampérométrie cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  1 mM, dans DMSO-TBAP 0,1 mol/L, sur GCE vs Ag/AgCl, à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

Le déplacement négatif de la vague 1 sur la figure 35 comparativement à celle sur la figure 31 (20 mV), fait que l'oxydation de Ni(II) est plus favorable dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$ .

La représentation graphique  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite pour une concentration du complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  allant jusqu'à 6 mmol/L (figure 36). La valeur de la pente  $\Delta \log I_p / \Delta \log v$  est évaluée à 0,51. Ces deux résultats confirment le contrôle par diffusion du processus Ni(II)-Ni(III). L'absence d'une réponse associée à la vague 1, sur la branche cathodique d'une part et la valeur du coefficient de symétrie  $\alpha$  égale à 0,48 (selon l'équation 1) d'autre part, font que ce processus est irréversible. Ce résultat est aussi justifié par le fait que le potentiel d'oxydation se déplace positivement lorsque la vitesse de balayage augmente (tableau 7).

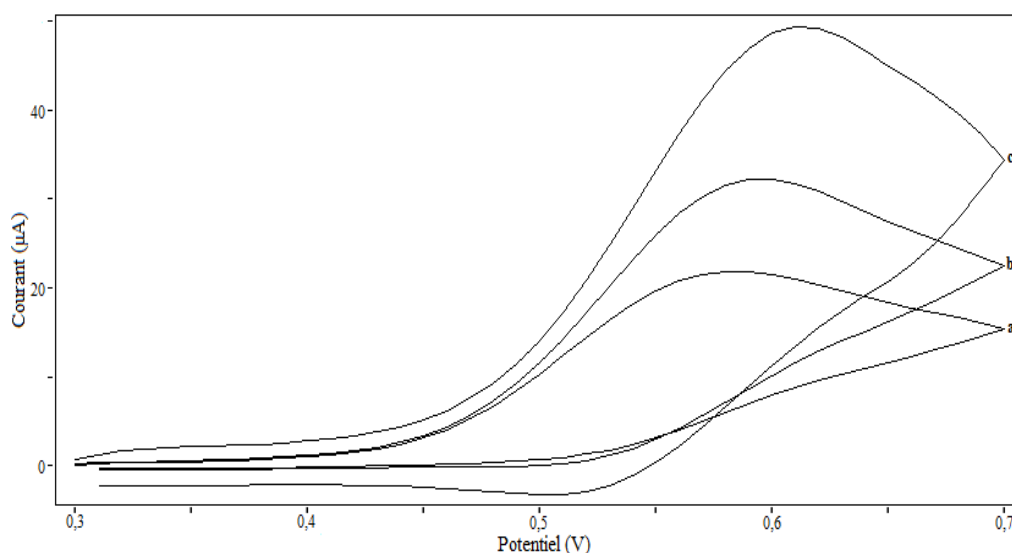


**Figure 36 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  dans le DMSO-TBAP (0,1 M).

D’autre part, on observe sur la figure 37 que le processus redox, traduit par le du pic 1 de la figure 35, tend de plus en plus à être réversible pour des vitesses de balayage supérieures à  $1000 \text{ mV.s}^{-1}$ . Un tel phénomène n’est pas observé dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$ . L’absence du pic de réduction à basses vitesses de balayage, peut être due à l’instabilité des espèces oxydées et/ou à la formation d’un film non-électroactif sur la surface de l’électrode [153]. Cette dépendance avec la vitesse de balayage pourrait, aussi, indiquer un mécanisme de réaction électrochimique-chimique (EC) [154], conformément à un réarrangement chimique après l’oxydation. Moins est le temps alloué pour la réaction de réarrangement (i.e., la vitesse de balayage la plus rapide) plus le produit d’oxydation est disponible pour être réduit [155,156].

**Tableau 7 :** Variation des potentiels de pic anodiques vs Ag/AgCl en fonction de la vitesse de balayage pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  1 mmol/L

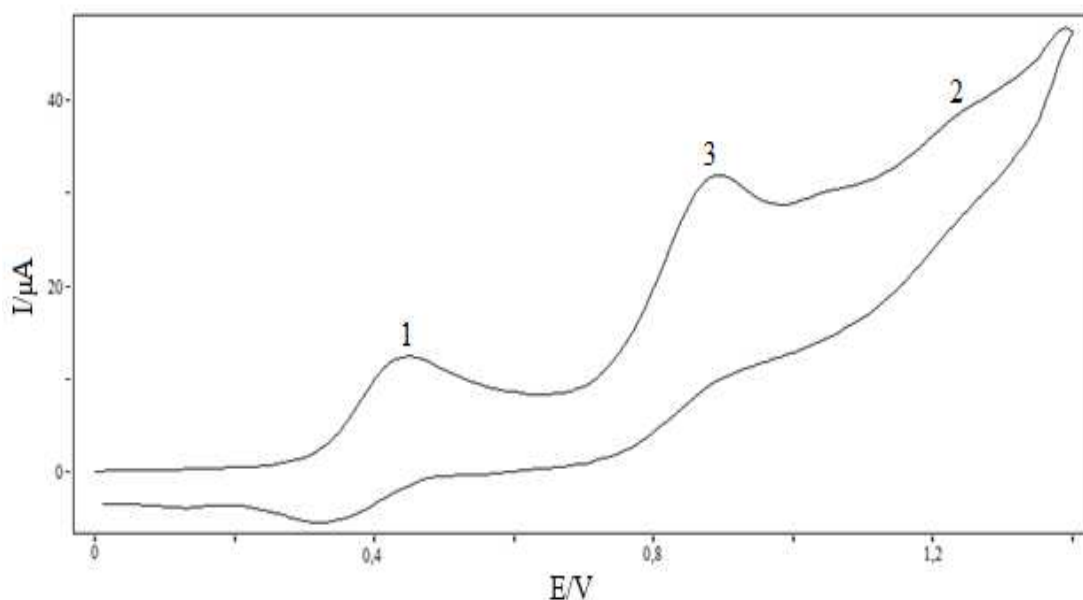
Vitesse ( $\text{mV.s}^{-1}$ )	10	25	50	100	250	500	1000	2000
Epa (mV)	570	570	570	580	580	580	600	610



**Figure 37 :** Voltammogrammes Cycliques de  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  1mM dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1M à différentes vitesses de balayage : (a) 0,5 ; (b) 1 ; (c) 2 ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

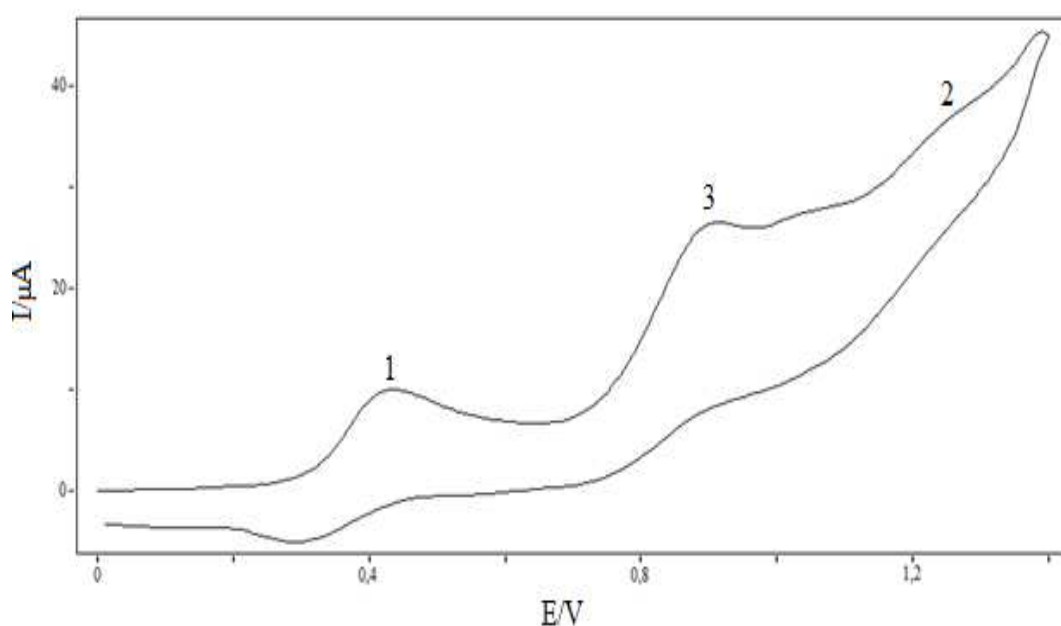
#### b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH

Les complexes  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ , à 1 mmol/L dans le DMSO en présence de TBAP, donnent lieu à des voltampérogrammes présentant une même morphologie globale (figure 38 et 39). On retrouve le même nombre de pics que dans le cas de TEAP, utilisé comme électrolyte support dans le DMSO [157].



**Figure 38 :** Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  1 mmol/L, dans DMSO-TBAP 0,1 mol/L, sur GCE vs Ag/AgCl ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

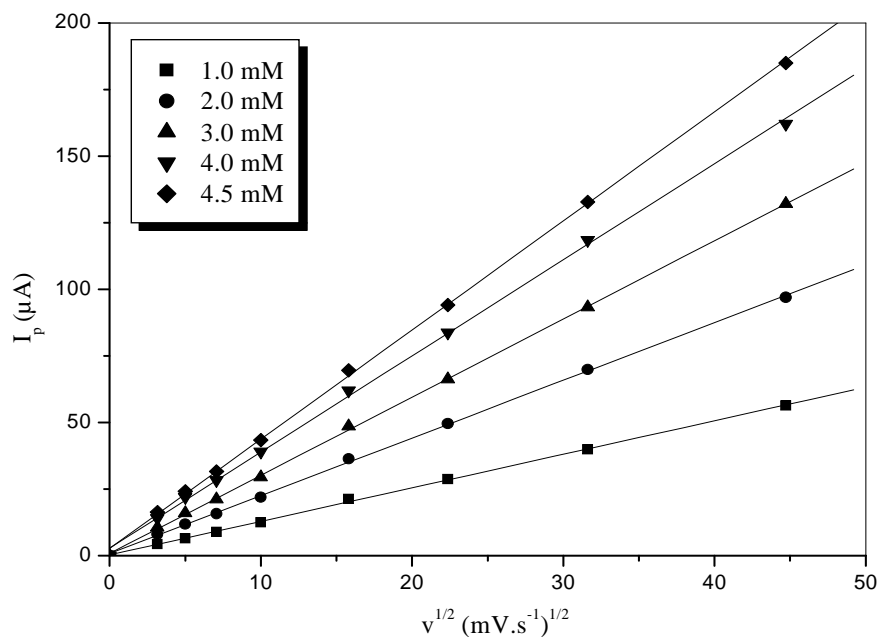
Les pics numérotés 2 et 3, sur la branche anodique, ainsi que les vagues apparaissant au balayage retour manifestent les propriétés redox du ligand. Effectivement, les figures 19 et 20 correspondant aux voltampérogrammes cycliques des ligands libres dans les mêmes conditions, militent en faveur de cette attribution. De plus, une inversion de potentiel à 1100 mV puis à 600 mV montrent bien l'association des pics cathodiques au signal 3 du ligand. A la première inversion le phénomène cathodique se manifeste, alors que pour la deuxième, ce phénomène est absent. On attribue alors les signaux 2 et 3, respectivement, à l'oxydation des groupements NH et naphtyle.



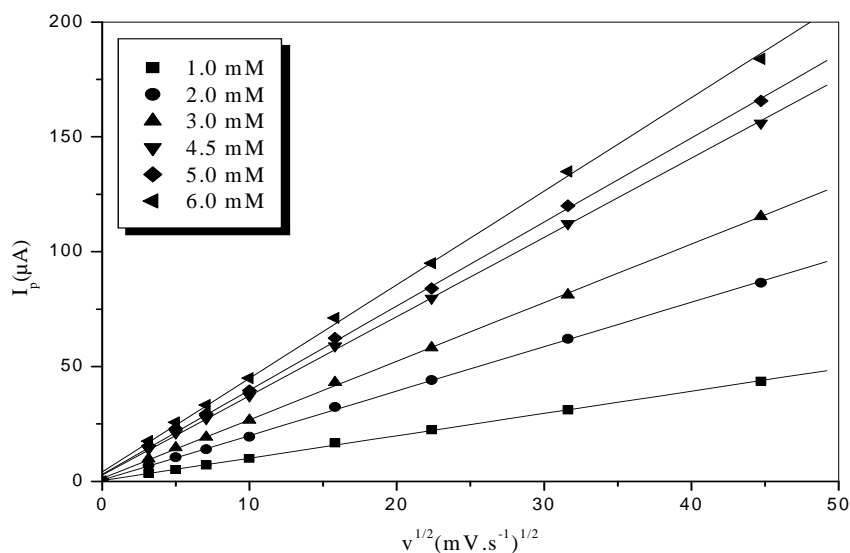
**Figure 39 :** Voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  1 mmol/L, dans DMSO-TBAP 0,1 mol/L, sur GCE vs Ag/AgCl ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

Le potentiel de pic  $E_{p1}$  d'oxydation de Ni(II) sur la figure 38 pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ , et sur la figure 39 pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  apparaît, respectivement, à 0,45 et 0,43 V. Cette différence (20 mV) montre une facilité relative de l'oxydation de Ni(II) dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ . Ceci peut être expliqué par l'effet inductif donneur du groupement méthyle.

La représentation graphique du courant de pic de la vague 1 en fonction de  $v^{1/2}$  donne des droites pour des concentrations allant jusqu'à 4,5 mmol/L pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et jusqu'à 6 mmol/L pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  (figures 40 et 41). La valeur de la pente  $\Delta E/\Delta \log v$  égale à 0,06 V est plus grande que celle présentée par un processus réversible. Ce comportement laisse suggérer que le processus Ni(II).-Ni(III) à l'électrode, est irréversible contrôlé par diffusion, pour les deux complexes. Il s'agit d'un régime mixte de diffusion-transfert.



**Figure 40 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 M ; 25 °C.



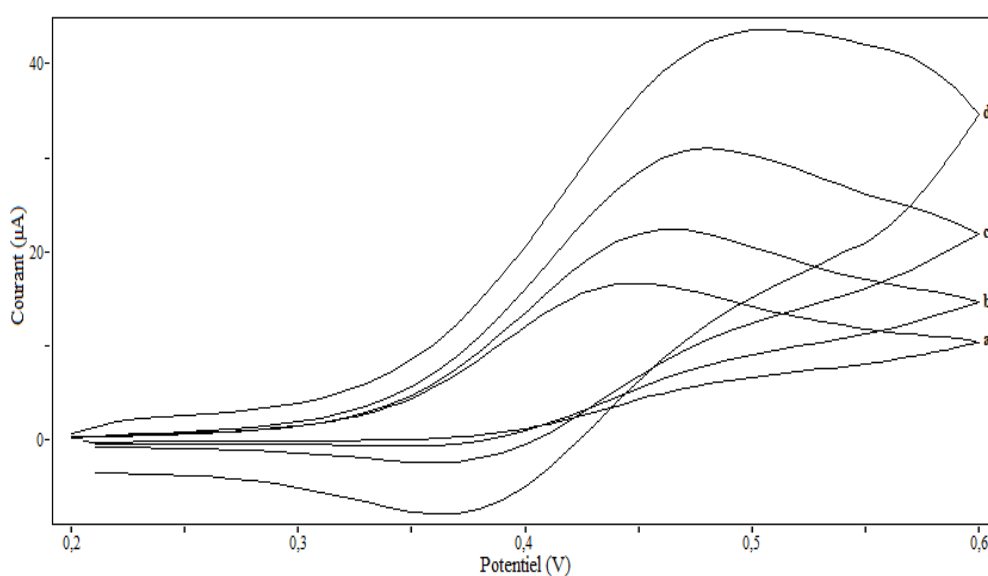
**Figure 41 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 M ; 25 °C.

D'un autre coté, on a pu constater l'apparition progressive d'une vague cathodique, couplée à la vague d'oxydation-réduction (1), avec l'augmentation de la vitesse de balayage

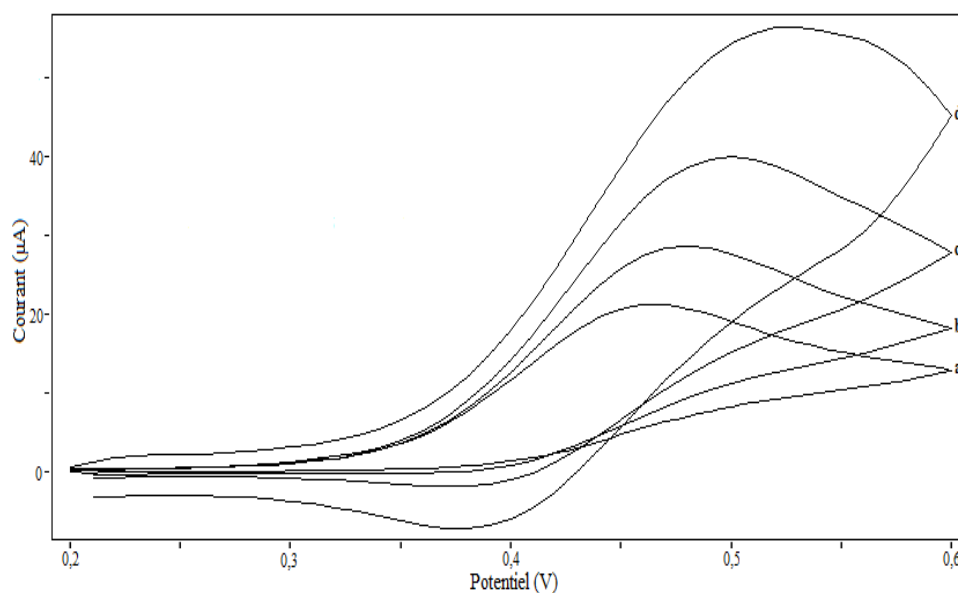
concernant les deux complexes. Cette tendance vers une réversibilité à vitesses élevées de balayage de potentiel, peut traduire un mécanisme EC pour le transfert de charge au niveau du pic 1 [155,156].

Ainsi, la stabilité de l'état d'oxydation trivalent du nickel (Ni(III)) a été évaluée par des mesures CV en faisant varier la vitesse de balayage pendant l'expérience (figure 42 et 43). Une telle variation de la vitesse de balayage du CV est équivalente à une modification du temps de l'expérience permettant ainsi de visualiser l'espèce oxydée.

Pour une inversion de potentiel à 0,6 V, on représente cette tendance de réversibilité sur les figures 42 et 43, respectivement, pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ .

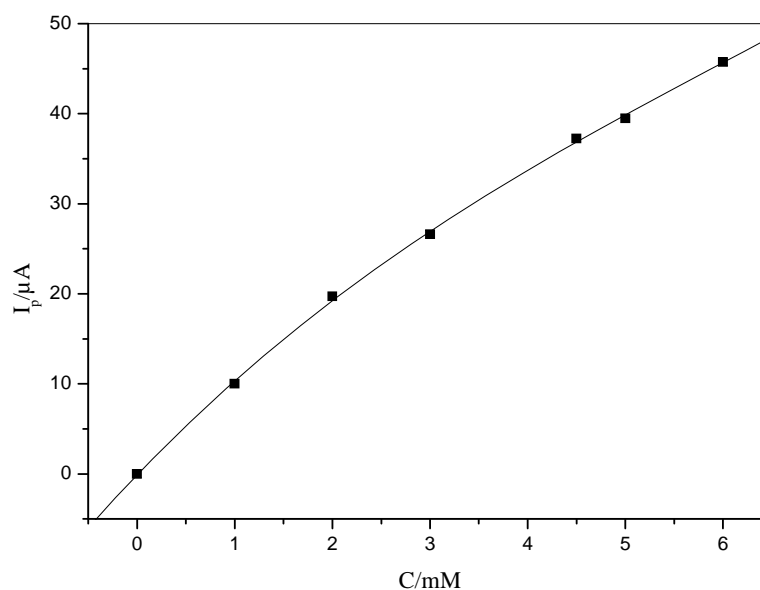


**Figure 42 :** Voltammogrammes Cycliques de  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  1mmol/L dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L à différentes vitesses de balayage : (a) 0,25 ; (b) 0,5 ; (c) 1 ; (d) 2 ( $\text{V s}^{-1}$ ).



**Figure 43 :** Voltammogrammes Cycliques de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  1mM dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L à différentes vitesses de balayage : (a) 0,25 ; (b) 0,5 ; (c) 1 ; (d) 2 ( $\text{V s}^{-1}$ ).

A l'exception des trois autres complexes du nickel qui présentent une relation linéaire entre le courant de pic 1 et la concentration du complexe, l'allure de la représentation graphique  $I_{\text{pa}1}(c)$  est plutôt curviligne pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  (figure 44). Ce comportement peut être lié à des complications cinétiques pour la réaction de transfert de charge contrôlée aussi par un phénomène d'adsorption [158]. Il peut être, aussi, dû au fait que la réaction électrochimique est suivie d'une réaction chimique (mécanisme EC) [159].



**Figure 44 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la concentration en  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



### c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Ni(II)

Les potentiels d'oxydation du centre métallique, mesurés dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L à température ambiante vs Ag/AgCl, sont répertoriés dans le tableau 8.

**Tableau 8 :** Potentiels d'oxydation de Ni(II) vs Ag/AgCl, pour différents complexes 1 mmol/L sur GCE, à vitesse de balayage 0,1 V s<sup>-1</sup> dans le DMSO.

Complexes	[Ni(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Ni(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Ni(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Ni(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
E <sub>pa1</sub> (mV)	600	450	580	430

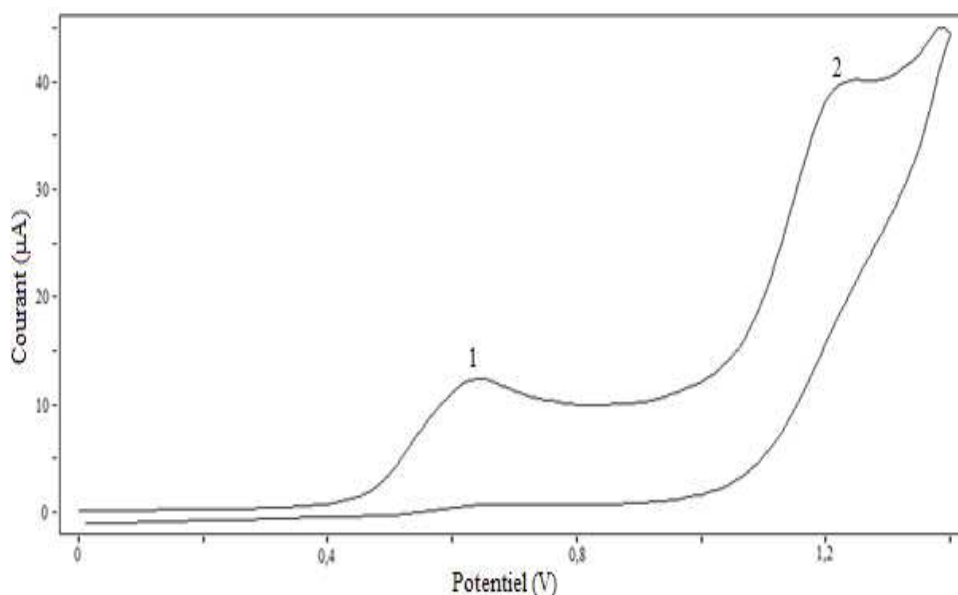
On observe les mêmes phénomènes que ceux relevés dans le cas de l'utilisation de TEAP comme électrolyte support dans le DMSO. Le potentiel redox du couple Ni(III)/Ni(II), dans les différents complexes, se montre fortement affecté par la structure du ligand. On observe un abaissement de potentiel de Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> évalué à 150 mV en faveur de [Ni(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] par rapport, respectivement, à [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], qui peut être expliqué par un caractère donneur amplifié de l'oxygène sur le groupement naphthyle, à grand caractère aromatique, par rapport au groupement phényle. Ceci fait augmenter la densité électronique au niveau du métal central, rendant ainsi l'oxydation plus facile. On qualifie le nickel(III) dans les deux premiers complexes de plus grande stabilité thermodynamique. Par ailleurs, la participation du groupement méthyle à ce phénomène par son effet inductif donneur, se trouve affaiblie par la présence du groupement SO<sub>2</sub> possédant un effet attracteur d'électron. On relève un déplacement négatif de 20 mV pour [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] par rapport, respectivement, à [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

### 3- Complexes du nickel dans le DMF-TBAP

Les propriétés électrochimiques des complexes de nickel à différentes concentrations sont étudiées par voltampérométrie cyclique, dans le DMF en présence de l'électrolyte support N(But)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,1 M.

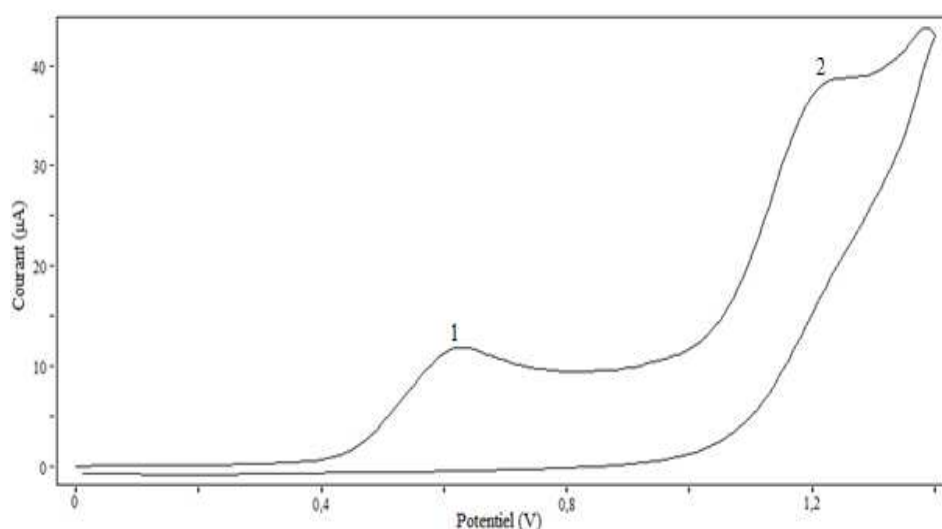
#### a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH

Les voltampérogrammes des complexes [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 1 mM dans le DMF en présence du TBAP sont représentés sur les figures 45 et 46, ils sont constitués de deux vagues d'oxydation. La première, attribuée au processus d'oxydation Ni<sup>II</sup> → Ni<sup>III</sup>, est située à 640 mV pour [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] et à 630 mV pour [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. La deuxième vague située à environ 1,24 V, correspond à l'oxydation du groupement NH dans les deux ligands.



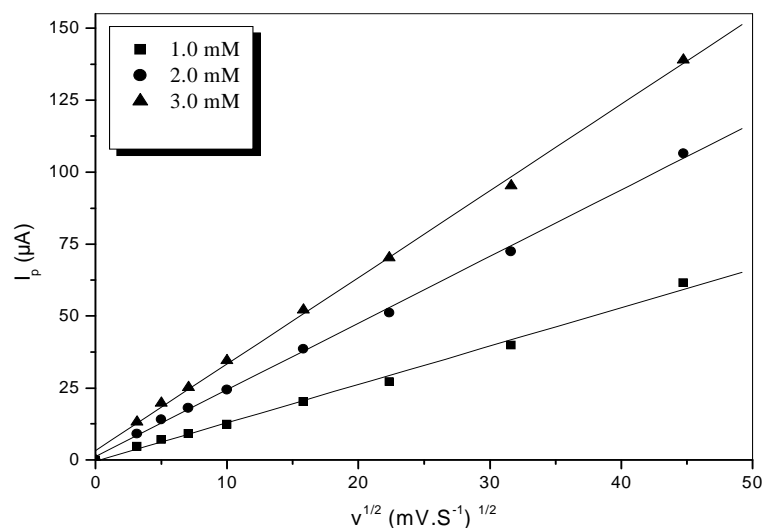
**Figure 45 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  1mmol/L dans le DMF- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On n'observe aucun processus redox au balayage retour pour la vitesse de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Le potentiel d'oxydation correspondant au pic 1 se déplace vers des valeurs positives lorsque la vitesse de balayage augmente. L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur le courant de pic  $I_p$  concernant l'oxydation de Ni(II) dans les deux complexes a donné une variation linéaire pour la représentation graphique  $I_p = f(v^{1/2})$  aux concentrations limites : 3 mmol/L pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  et 5 mmol/L pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  (figure 47 et 48).

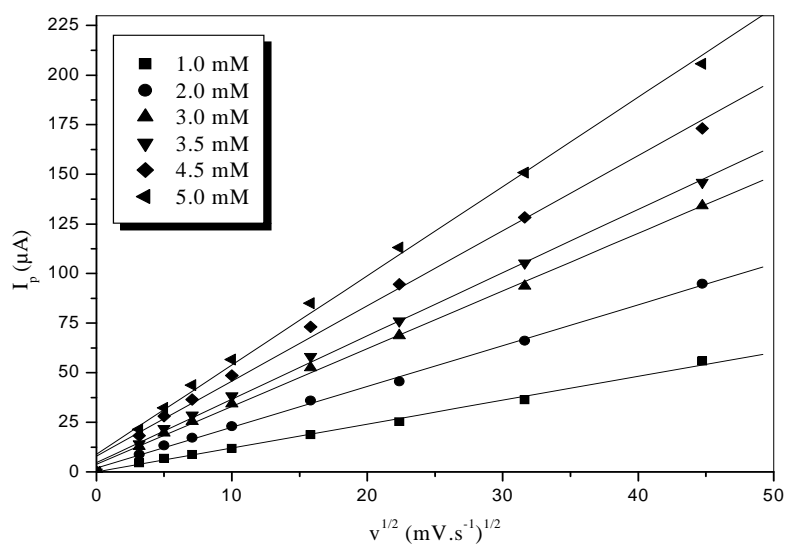


**Figure 46 :** Voltamogramme Cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  1mmol/L dans le DMF- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La valeur du coefficient de symétrie, déterminée selon l'équation 1,  $\alpha$  est égale à 0,5 pour le premier complexe et 0,45 pour le deuxième. L'ensemble de ces critères indiquent une nature irréversible contrôlée par diffusion pour le processus Ni(II)-Ni(III) à l'électrode. La relation linéaire du courant  $I_p$  en fonction de la concentration des deux complexes confirme cette nature pour la réaction de transfert de charge considérée.



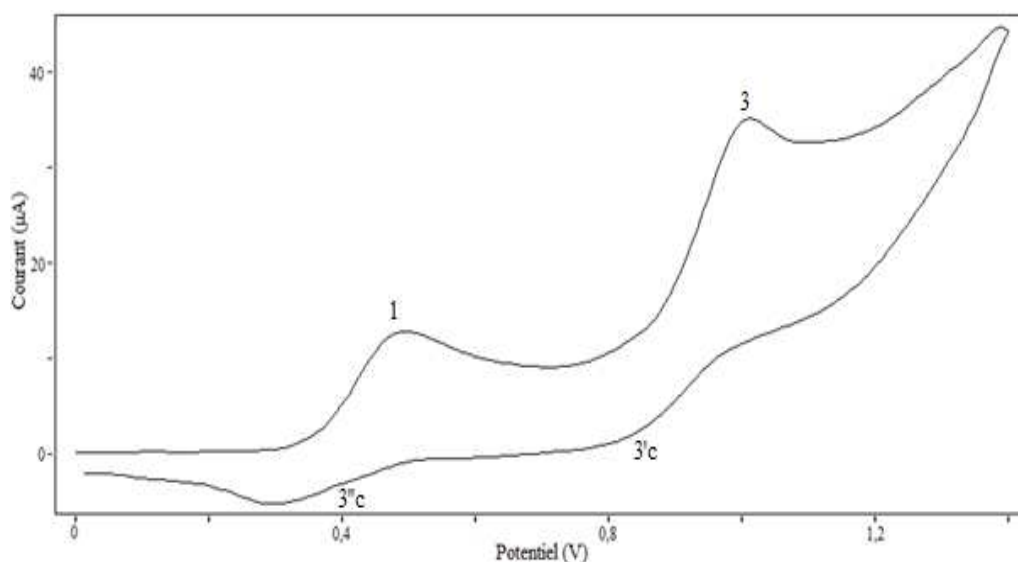
**Figure 47 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[Ni(HL_1)_2]$  dans le DMF-TBAP 0,1 M ; 25 °C.



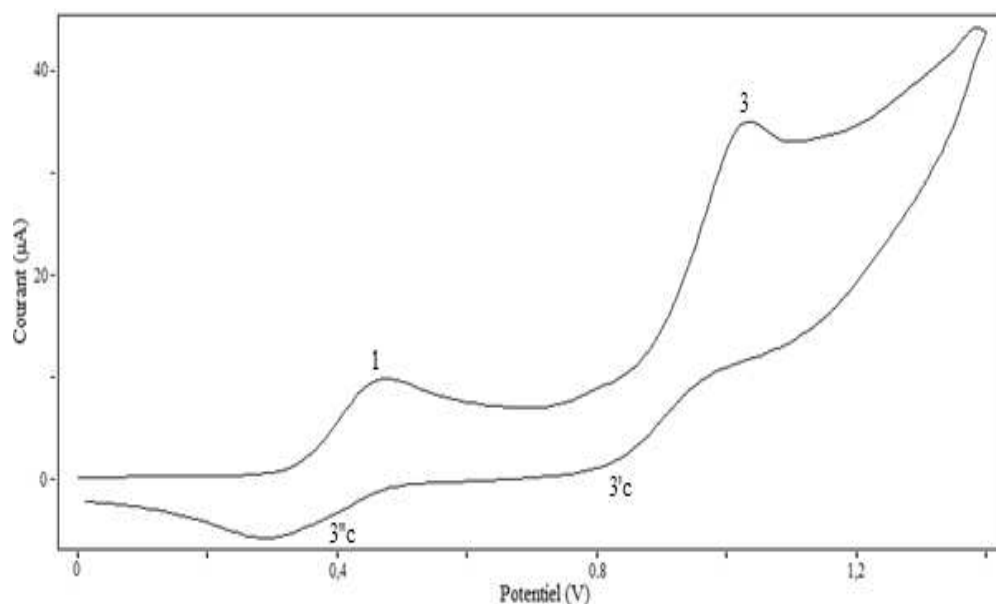
**Figure 48 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[Ni(HL_3)_2]$  dans le DMF-TBAP 0,1 M ; 25 °C.

**b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH**

Dans les mêmes conditions, on reporte, respectivement, sur les figures 49 et 50 les voltampérogrammes des complexes  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ , qui présentent une même morphologie. Le premier voltampérogramme présente deux vagues anodiques situées à 490 et 1010 mV attribuées, respectivement, à l'oxydation de l'ion central Ni(II) et du groupement naphthyle. On fait la même attribution pour les vagues d'oxydation centrées à 480 et 1030 mV observée sur le deuxième voltampérogramme. Comme dans le cas des mêmes complexes dans le DMSO, on associe les signaux de réduction du balayage retour, aux vagues d'oxydation du groupement naphthyle des deux complexes. La vague d'oxydation attribuée au groupement NH, des deux complexes, se trouve masquée par celle du groupement naphthyle.

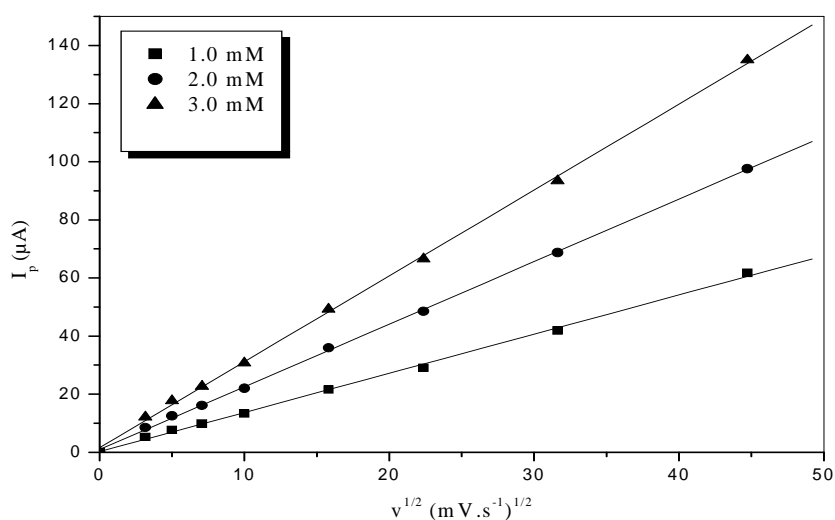


**Figure 49** : Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  1mM dans le  $\text{DMF-N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

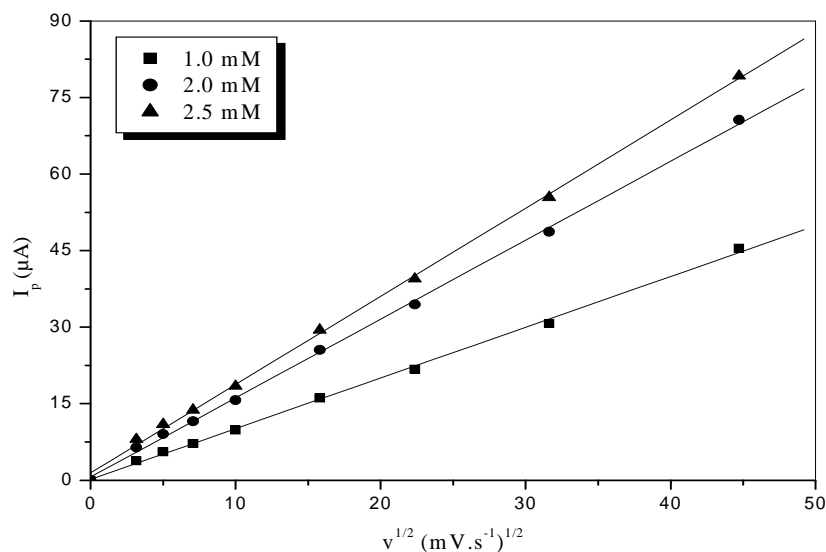


**Figure 50 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  1 mmol/L dans le DMF- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Le courant de pic des deux vagues d'oxydation du couple rédox Ni(III)/Ni(II) dans les deux complexes, présente un profil linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage  $v$  (fig. 51 et 52). La solubilité des deux complexes dans le DMF est limitée à 3 mmol/L pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et à 2,5 mmol/L pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ . De plus, les valeurs du coefficient de symétrie calculées selon l'équation 1, pour une concentration de 1 mmol/L et une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , ont été évaluées à 0,6 pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  et 0,56 pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ .

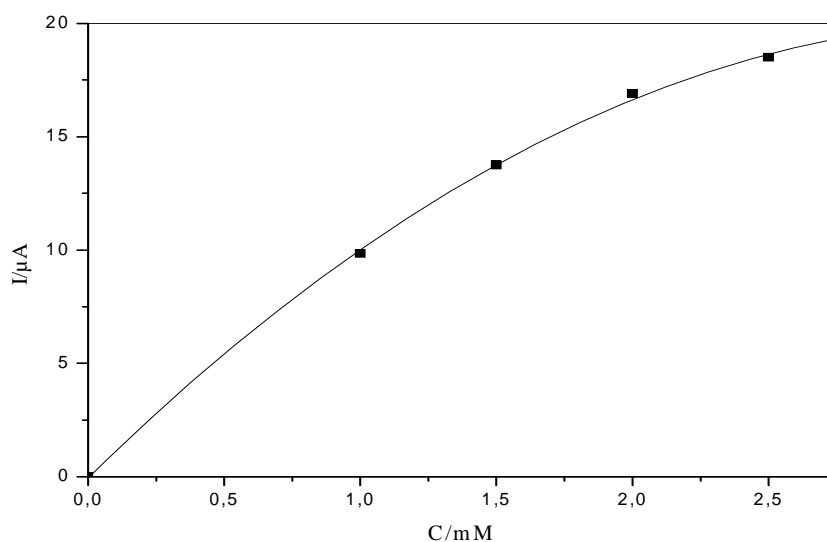


**Figure 51 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  dans le DMF-TBAP 0,1 M ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 52 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  dans le DMF-TBAP 0,1 M ; 25 °C.

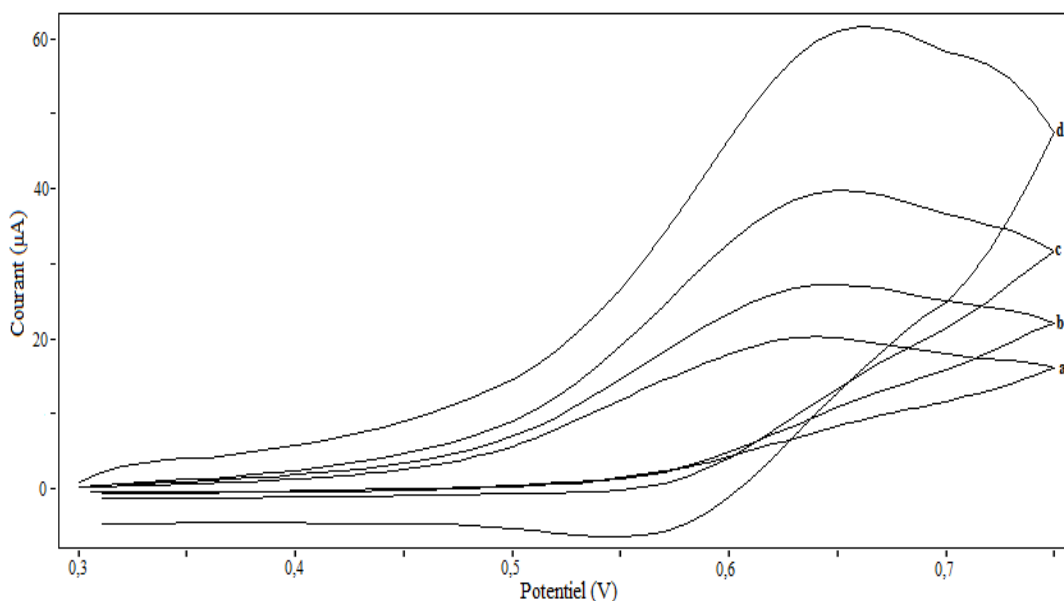
La représentation graphique de  $I_p = f(C)$  a donné une variation linéaire pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ , tandis que pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ , elle est, plutôt, curviligne (figure 53). Un tel comportement a été observé dans le cas de DMSO, et par suite les mêmes commentaires que celles faites auparavant pourront être apportés.



**Figure 53 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la concentration en  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 0,1 V s<sup>-1</sup>.

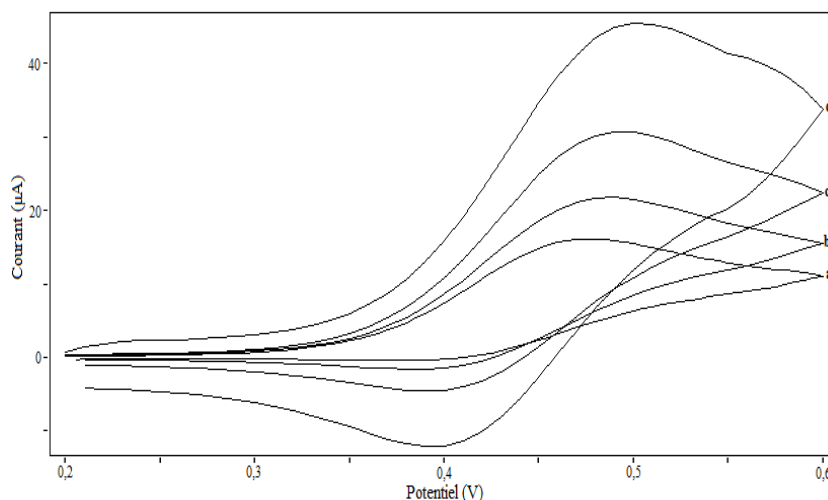
Toutes ces observations justifient un processus irréversible contrôlé par diffusion dans l'intervalle de concentrations utilisées.

D'autre part, on relève une tendance vers une réversibilité de la vague correspondante à l'oxydation de Ni(II) pour tout les complexes à vitesses de balayage élevées. Cette tendance est minimale pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  (figure 54), et maximale pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  (figure 55).



**Figure 54 :** voltampérogramme cyclique de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  1 mmol/L aux vitesses de balayage : (a) 0,25 ; (b) 0,5 ; (c) 1 ; (d) 2 ( $\text{V s}^{-1}$ ).

Effectivement, la vague de réduction retour est plus marquée pour  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  à la vitesse de 2  $\text{V.s}^{-1}$  (Tableau 8). Ce changement dans la nature du comportement redox à l'électrode, du couple Ni(III)/Ni(II), est dû probablement aux problèmes de diffusion engendrés aux grandes vitesses de balayage. Ceci peut être du, aussi, au fait que la réaction de transfert de charge est suivie d'une réaction chimique rapide (mécanisme EC). Cette dernière pourra être plus rapide dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$ , où la tendance vers la réversibilité est moins prononcée.



**Figure 55 :** Voltampérogramme cyclique de [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] 1 mmol/L aux vitesses de balayage : (a) 0,25 ; (b) 0,5 ; (c) 1 ; (d) 2 (V s<sup>-1</sup>).

Les critères de la tendance vers une réversibilité, pour une vitesse de balayage égale à 2000 mV.s<sup>-1</sup>, de tous les complexes, sont regroupés dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Critères électrochimiques du couple Ni(III)/Ni(II) dans les complexes du nickel 1 mmol/L dans le DMF à la vitesse de 2000 mV s<sup>-1</sup>.

Complexes	$\Delta E_p$ (mV)	$-I_{pc}/I_{pa}$
[Ni(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	110	0,1
[Ni(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	110	0,11
[Ni(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	120	0,23
[Ni(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	110	0,26

En se basant sur la plus petite valeur  $\Delta E_p$  et la plus grande valeur de  $-I_{pc}/I_{pa}$  comme facteurs de réversibilité, on peut avancer l'ordre croissant suivant de la tendance vers la réversibilité : [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] < [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] < [Ni(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] < [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

### c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Ni(II)

Sur la base des valeurs du potentiel d'oxydation dressées dans le tableau 10 on remarque que l'influence du ligand sur le potentiel d'oxydation du couple Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> dans le DMF, suit le même ordre que dans le DMSO, c.-à-d. une facilité d'oxydation dans l'ordre croissant suivant : [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] < [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] < [Ni(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] < [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Ce classement est compatible avec celui de la tendance vers une réversibilité, ceci montre une plus grande stabilité thermodynamique du Ni à l'état trivalent Ni (III), dans le cas de [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].



Une étude comparative du comportement électrochimique des complexes de nickel dérivés des quatre ligands, pour une concentration de 1 mmol/L, dans les deux solvants (DMSO et DMF) en présence de TBAP (0,1 mol/L), est menée sur la base des valeurs du potentiel d'oxydation dressées dans le tableau 10. On discute, seulement, le processus à l'électrode du couple Ni(III)/Ni(II) sans tenir compte des détails liés aux processus redox du ligand.

**Tableau 10 :** Potentiels d'oxydation de Ni(II) vs Ag/AgCl, pour différents complexes 1 mmol/L sur GCE, à vitesse de balayage 0,1 V s<sup>-1</sup>.

Complexes	E <sub>pa1</sub> (mV)	
	DMSO	DMF
[Ni(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	600	640
[Ni(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	580	630
[Ni(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	450	490
[Ni(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	430	480

Ce tableau montre des valeurs de potentiel d'oxydation déplacées positivement dans le DMF, et par suite l'oxydation de Ni(II), dans les différents complexes, sera plus difficile dans ce solvant. Ce déplacement est évalué à 40 mV pour [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], et 50 mV pour [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et [Ni(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Ceci indique un plus grand pouvoir de solvation en faveur du DMSO, qui est en accord avec son nombre de donneur (DN) ; 29,8 pour le DMSO et 26,6 pour le DMF. Cette propriété stabilise davantage l'état trivalent du nickel [160,161].

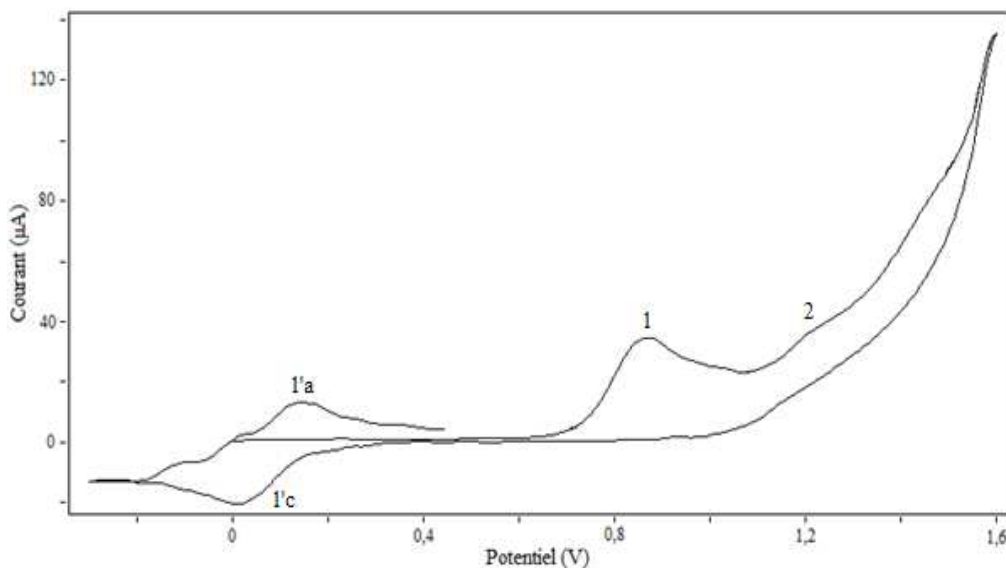
#### 4- Complexes du cuivre dans le DMSO-TBAP

Les propriétés électrochimiques des complexes de cuivre à différentes concentrations sont étudiées par voltampérométrie cyclique, dans le DMSO en présence de l'électrolyte support N(But)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,1 mol/L.

##### a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH

Les deux complexes de cuivre avec le benzène et le p-toluènesulphonylhydrazone de salicylaldéhyde, formulées, respectivement, par [Cu<sub>2</sub>(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] et [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], donnent lieu à deux voltampérogrammes cycliques similaires reportés, respectivement, sur les figures 56 et 57. Au premier balayage (anodique), le voltampérogramme du premier complexe présente deux vagues d'oxydations situées à 0,87 V (pic 1) et 1,2 V (pic 2), celui du deuxième complexe présente ces deux vagues à 0,84 et 1,2 V. Elles sont attribuées, respectivement, au couple redox Cu(III)/Cu(II) et à l'oxydation du groupement NH de la fonction hydrazone. Cette dernière

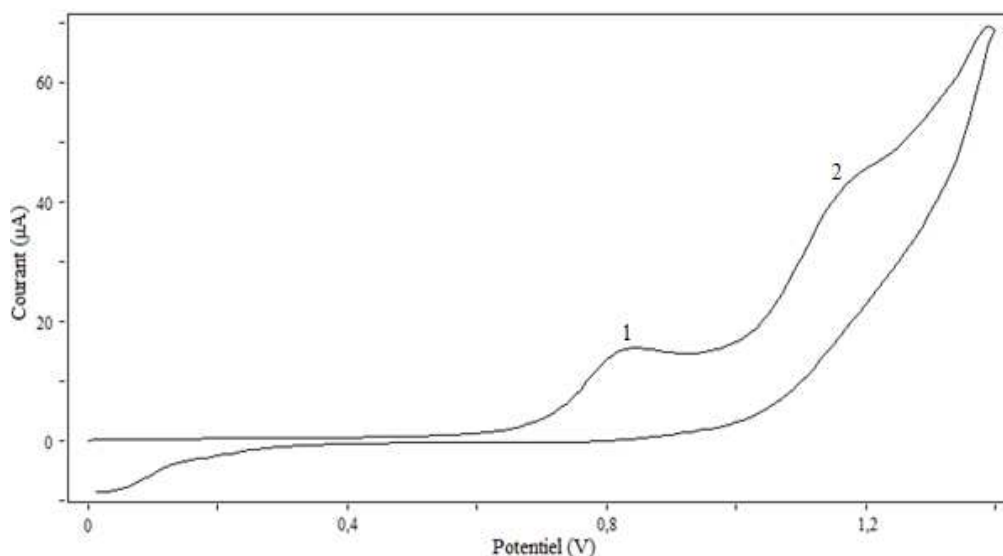
confirmation est justifiée par l'apparition du même phénomène sur le voltampérogramme cyclique des ligands,  $H_2L_1$  et  $H_2L_3$ , libres (figure 17 et 18).



**Figure 56 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[Cu_2(HL_1)_2(OAc)_2]$  1mmol/L dans le DMSO- $N(But)_4ClO_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 V s^{-1}$  ;  $25 ^\circ C$ .

Par ailleurs, une analyse de la première vague, par comparaison du courant engendré avec celui des processus mettant en jeux un électron par molécule, montre que les deux centres Cu(II) de la forme dimère, échangent simultanément leur électron avec l'électrode de carbone.

Au balayage retour de potentiel, sur la branche cathodique, on relève un phénomène de réduction caractérisé par une vague située à 20 mV (pic 1'c), associé à l'oxydation de Cu(II) déclenchée à 0,87 V (pic 1). Cette association est confirmée par le tracé d'un voltampérogramme, non représenté, pour une inversion de potentiel à 1 V, qui fait apparaître, toujours, le pic 1'c. Toutefois, ce pic n'apparaît pas si le balayage est initialement cathodique. On attribue ce pic à la réduction du produit formé durant la réaction chimique couplée au processus électrochimique :  $Cu(II) \rightarrow Cu(III)$  [157]. L'écart de potentiel entre les pics 1 et 1'c, évalué à 850 mV, peut bien porter appui à cette affirmation. On enregistre, aussi, l'apparition d'un pic d'oxydation (1'a) associé au pic 1'c, lorsque le balayage retour est inversé à -300 mV. Ce comportement électrochimique pourrait correspondre à un processus de réduction cathodique quasi-réversible. Ceci est justifié par un écart de potentiel crête-crête évalué à 150 mV pour les pics 1'c et 1'a.

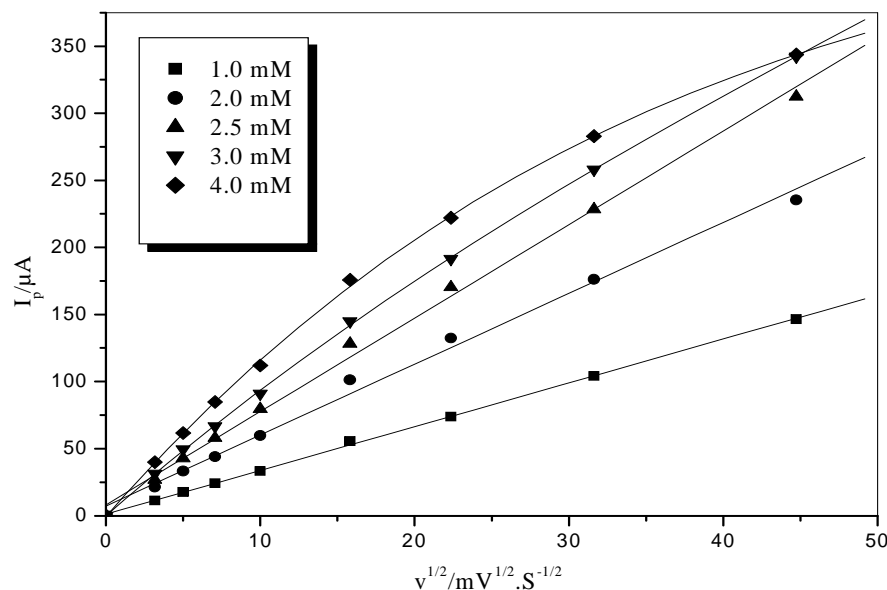


**Figure 57 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[Cu(HL_3)_2]$  1 mmol/L dans le  $DMSO-N(But)_4ClO_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 V s^{-1}$  ;  $25 ^\circ C$ .

Etant donné que le but principal, dans ce travail, est l'oxydation directe de l'ion central Cu(II) se manifestant par la vague 1, les détails relatifs aux autres pics ne sont pas entrepris. L'irréversibilité du processus électrochimique, pour la vague 1, est confirmée par une valeur de la pente  $\Delta E/\Delta \log v$  égale à  $0,052 V$ , qui est plus grande que celle présentée par un processus réversible, et par le déplacement positif du potentiel d'oxydation ( $830 - 970 mV$ ) avec l'augmentation de la vitesse de balayage ( $10 - 2000 mV$ ). D'autre part, les valeurs du courant de pic ( $I_{pa1}$ ), pour ce même complexe, progressent linéairement avec  $v^{1/2}$  dans l'intervalle des vitesses de balayage étudié ( $10 - 2000 mV.s^{-1}$ ) et pour des concentrations de complexes  $\leq 2,5 mmol/L$ . Pour des concentrations plus grandes et à des vitesses  $v > 400 mV.s^{-1}$ , l'augmentation du courant est moins que linéaire (figure 58). Ceci indique que le transfert de charge irréversible ions Cu (II)-électrode peut être suivi d'une réaction chimique.

La valeur de la pente  $\Delta I_{pa1}/\Delta \log v$  égale à  $0,48$ , légèrement inférieure à  $0,5$  peut confirmer ce résultat, et nous permet de qualifier ce processus à l'électrode d'être également contrôlé par diffusion pour les concentrations inférieures ou égales à  $2,5 mmol/L$ .

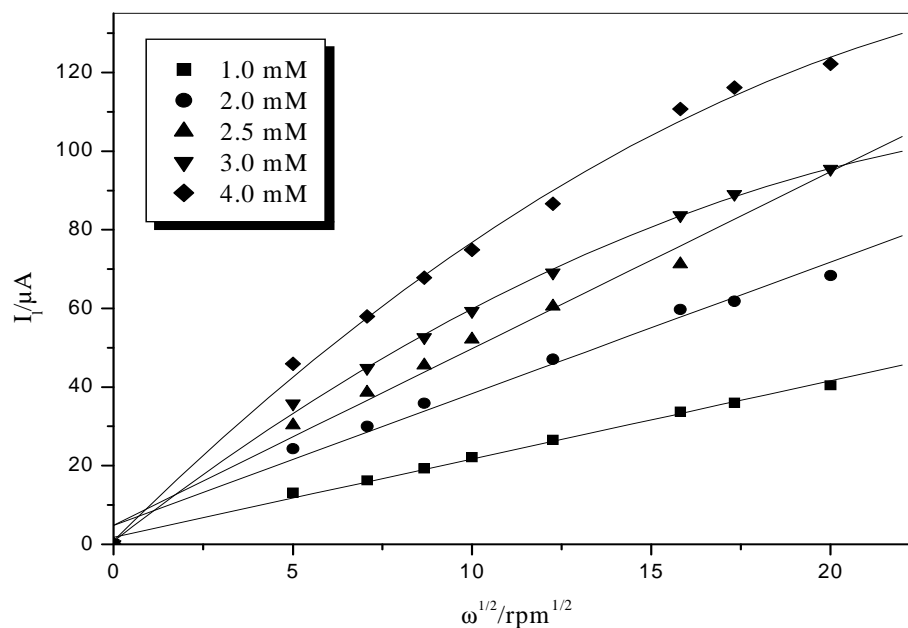
Sur la base de l'équation de Levich (équation 2), la représentation graphique du courant limite ( $I_l$ ) en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode ( $\omega^{1/2}$ ) est une droite pour des concentrations  $\leq 2,5 mmol/L$  (figure 59). Dans ce domaine de concentration, où l'équation 2 est vérifiée, l'oxydation de Cu (II) dans  $[Cu_2(HL_1)_2(OAc)_2]$  à la surface de l'électrode est contrôlée, ainsi, par un processus de transfert de masse en solution.



**Figure 58** : Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; 5  $\text{mV s}^{-1}$  ; 25 °C.

Pour des concentrations supérieures à 2,5 mmol/L, comme on peut le voir à partir du tracé de Levich montré dans la figure 59, le courant augmente avec la vitesse de rotation croissante de l'électrode, mais pas de façon linéaire, ce qui indique une limitation cinétique [149].

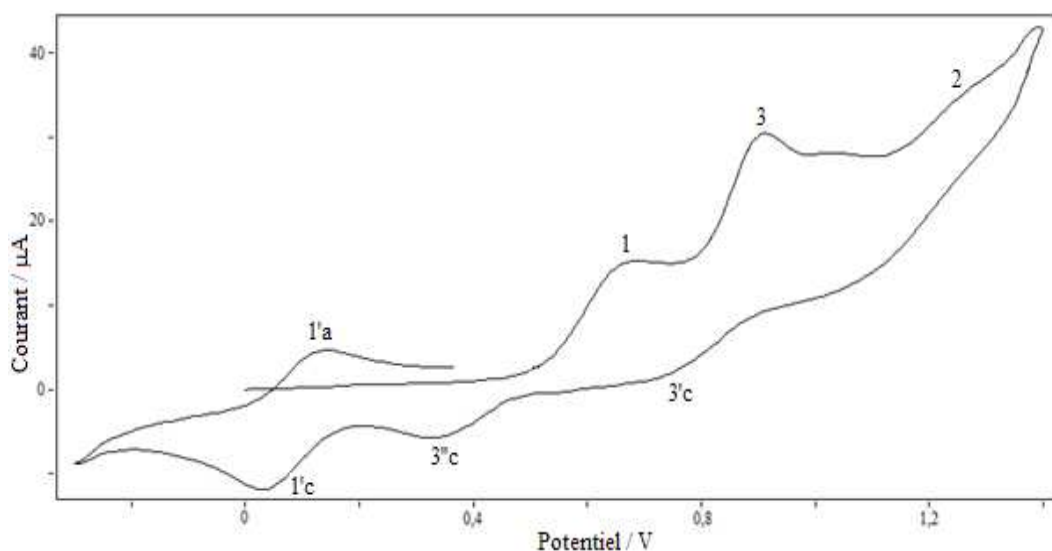
Le comportement du courant de pic d'oxydation ( $I_{\text{pa1}}$ ) ainsi que le courant limite ( $I_l$ ), pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ , via, respectivement,  $v^{1/2}$  et  $\omega^{1/2}$  est identique à celui reporté pour  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  concernant l'étude par voltampérométrie cyclique et par RDE pour une concentration de 2 au lieu de 2,5 mmol/L. Notons que la valeur de la pente  $\Delta E / \Delta \log v$  est égale à 0,049 V, plus grande que celle présentée par un processus réversible, que le potentiel d'oxydation se déplace positivement (0,8 - 0,92 V) avec l'augmentation de la vitesse de balayage (1-2  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et que la valeur de pente  $\Delta I_{\text{pa1}} / \Delta \log v$  est égale à 0,49. Ceci nous laisse suggérer que le pic 1 de la figure 56 est de type irréversible contrôlé par diffusion pour des concentrations inférieures ou égales à 2 mmol/L.



**Figure 59 :** Variation du courant limite, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, pour différentes concentrations en  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; 5 mV s<sup>-1</sup> ; 25°C.

#### b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH

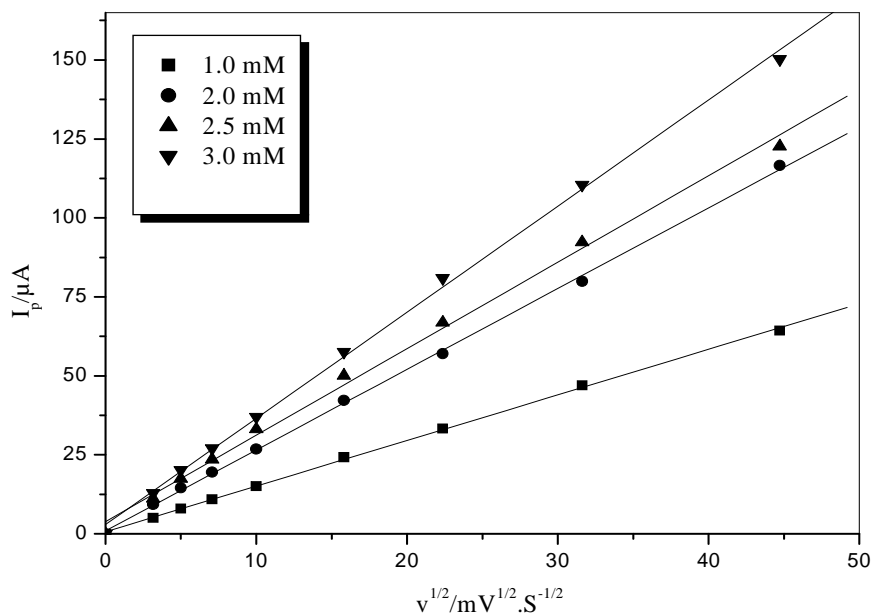
Pour les complexes de cuivre dérivés des sulfonylhydrazones de l'hydroxy-2, naphthaldéhyde;  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ , leurs voltampérogrammes étant semblables, on reporte sur la figure 60 uniquement celui de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ , à 25 °C et à vitesse de balayage égale à 0,1 V/s. Dans la direction anodique du balayage, ce voltampérogramme présente trois réponses de courant, caractérisées par les vagues 1, 3 et 2, attribuées, respectivement, à l'oxydation du centre métallique Cu(II) et aux oxydations irréversibles des groupements naphthyle et NH de l'hydrazone. Ces pics sont situés, respectivement, à 0,68 ; 0,91 et environ 1,26 V pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  et à 0,67 ; 0,95 et environ 1,26 V pour  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ .



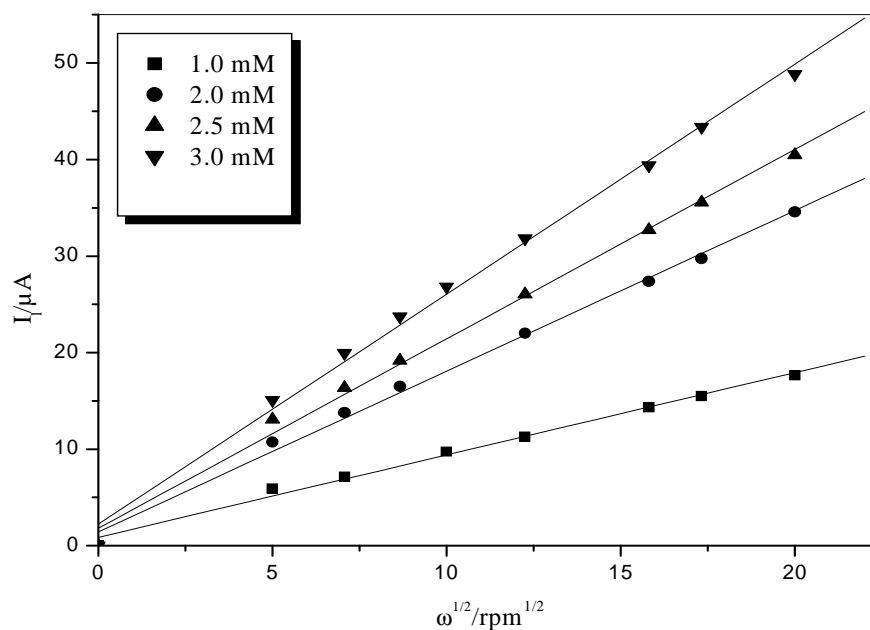
**Figure 60 :** Voltampérométrie Cyclique de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  1 mmol/L dans le  $\text{DMF-N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Dans la direction cathodique du balayage on observe les vagues de réduction,  $3'c$ ,  $3''c$  et  $1'c$ . On associe les deux premières vagues à l'oxydation du naphyle (3), après considération des voltampérométries des ligands libres dans les mêmes conditions et de ceux des complexes ci-dessus avec une inversion de potentiel à 0,75 V. Ces derniers ne font apparaître que la vague  $1'c$ , et par suite celle-ci est associée à l'oxydation du couple redox  $\text{Cu}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$  (1). Sur la figure 60, on observe aussi une vague  $1'a$  lorsque le balayage retour est inversé à -0,3 V. On associe cette vague d'oxydation à celle de réduction  $1'c$ . L'écart de potentiel crête-crête, pour des deux vagues, est évalué à 0,11 V dans le cas de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  et à 0,12 V dans le cas de  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ , ce qui peut traduire un transfert de charge quasi-réversible.

Le courant de ce pic ( $I_{pa1}$ ), pour  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ , est en relation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) sur la gamme de vitesse de balayage  $1\text{-}2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des concentrations allant jusqu'à 3 mmol/L (fig. 61). L'étude sur RDE présente une progression linéaire pour la représentation graphique  $I_l = f(\omega^{1/2})$  sur la figure 62. On retrouve les mêmes résultats pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  à des concentrations allant jusqu'à 4,5 mmol/L.



**Figure 61 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel, pour différentes concentrations en  $[Cu(HL_2)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.



**Figure 62.** Variation du courant limite, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, pour différentes concentrations en  $[Cu(HL_2)_2]$  dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L ;  $5 \text{ mV s}^{-1}$  ; 25°C.

Ce comportement, indique que la réaction d'oxydation (pic 1), à la surface de l'électrode, est contrôlée par diffusion, dans les conditions considérées. D'autre part, l'irréversibilité du même processus électrochimique à l'électrode est confirmée par les valeurs de la pente  $\Delta E/\Delta \log v$  égales à 0,032 V dans le cas de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  et à 0,036 V dans le cas de  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ , et qui sont, toutes les deux, plus grandes que la pente présentée par un processus réversible.

### c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Cu(II)

Les potentiels d'oxydation du centre métallique, mesurés dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L à température ambiante vs Ag/AgCl, sont répertoriés dans le tableau 11.

**Tableau 11:** Potentiels d'oxydation vs Ag/AgCl, sur électrode de carbone vitreux (GCE), de Cu(II) pour différents complexes 1 mmol/L à vitesse de balayage 0,1 V s<sup>-1</sup> dans le DMSO

Complexes	$[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$	$[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$	$[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$	$[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$
$E_{\text{pa1}}(\text{mV})$	870	690	840	670

De même que pour les complexes de nickel, un changement des valeurs de potentiel d'oxydation du couple cuivre(III)/cuivre(II) est observé suite à la substitution de ligand, le long de cette série. Un abaissement de potentiel évalué à 180 mV est observé lorsqu'on compare les complexes  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  et  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ , en faveur du deuxième complexe. Cet abaissement est de 170 mV dans le cas de  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  et  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  en faveur du deuxième complexe. On enregistre une stabilité thermodynamique de Cu(III) dans les complexes dérivés des ligands contenant le groupement naphthyle ( $\text{H}_2\text{L}_2$  et  $\text{H}_2\text{L}_4$ ). Cette stabilité est plus marquée par rapport au cas du Ni(III), vu l'abaissement plus important du potentiel d'oxydation. L'influence du groupement méthyle dans ce phénomène est plus faible, vu l'abaissement du potentiel de 30 mV en faveur de  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  par rapport à  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  et de 20 mV en faveur de  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  par rapport à  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ . Pour discuter ces résultats, on utilise les mêmes arguments que ceux apportés dans le cas des complexes du nickel.

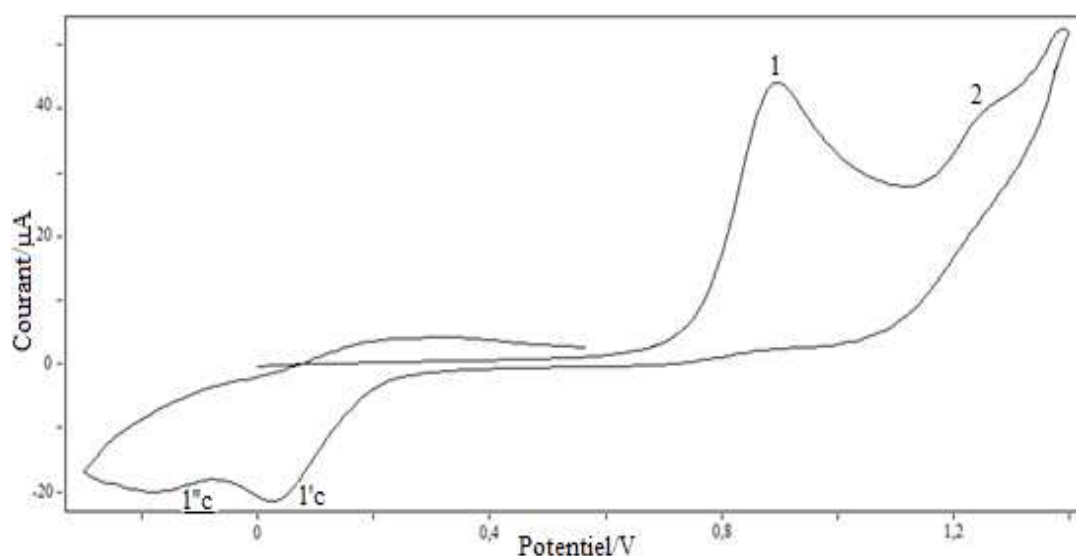
### 5- Complexes du cuivre dans le DMF-TBAP

Les propriétés électrochimiques des complexes de cuivre à différentes concentrations sont étudiées par voltampérométrie cyclique, dans le DMF en présence de l'électrolyte support  $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 M.



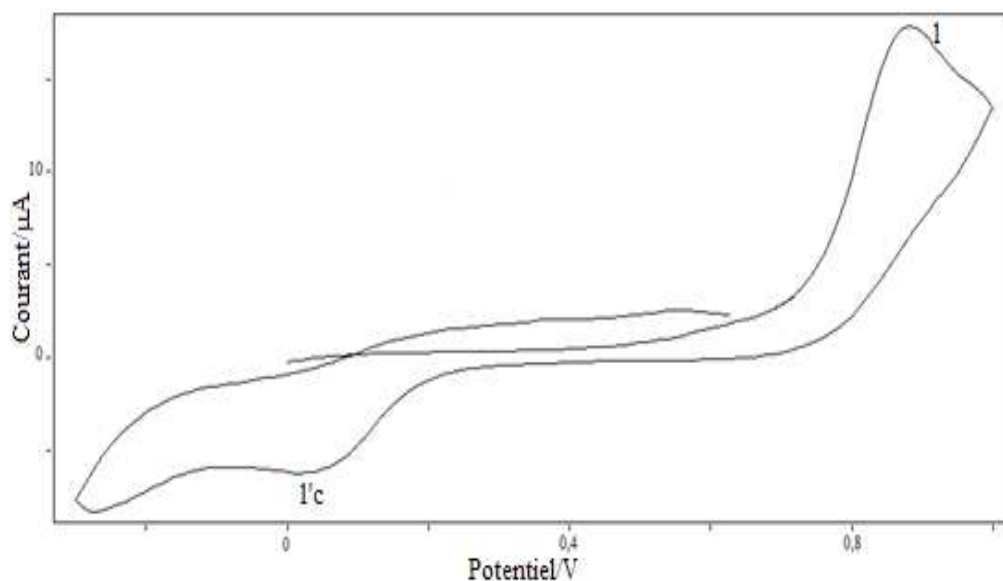
### a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH

Les propriétés électrochimiques des complexes de cuivre à différentes concentrations ont été, aussi, étudiées dans le DMF en présence de l'électrolyte support  $N(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L. Le voltampérogramme de  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ , tiré à 25 °C, présente sur la branche anodique le même nombre de vagues d'oxydation typiques pour les complexes dérivés des ligands contenant le salicylaldéhyde (Figure 63). La première vague (1) irréversible à deux électrons située à 0,9 V est attribuable à l'oxydation des centres métalliques Cu (II), la deuxième (2) située à 1,26 V est due à une oxydation irréversible du groupement NH. A la différence des voltampérogrammes des complexes de cuivre étudiés dans le DMSO, celui de  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ , dans le DMF, présente sur la branche cathodique une deuxième vague (1''c) située à -0,18 V. Pour une inversion de balayage anodique à 1,1 V, les pic 1'c et 1''c sont aussi observés, ce qui nous permet d'associer ces phénomènes de réduction (cathodiques) au pic 1.



**Figure 63 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  1mmol/L dans le DMF- $N(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ; 0,1  $\text{V s}^{-1}$  ; 25 °C.

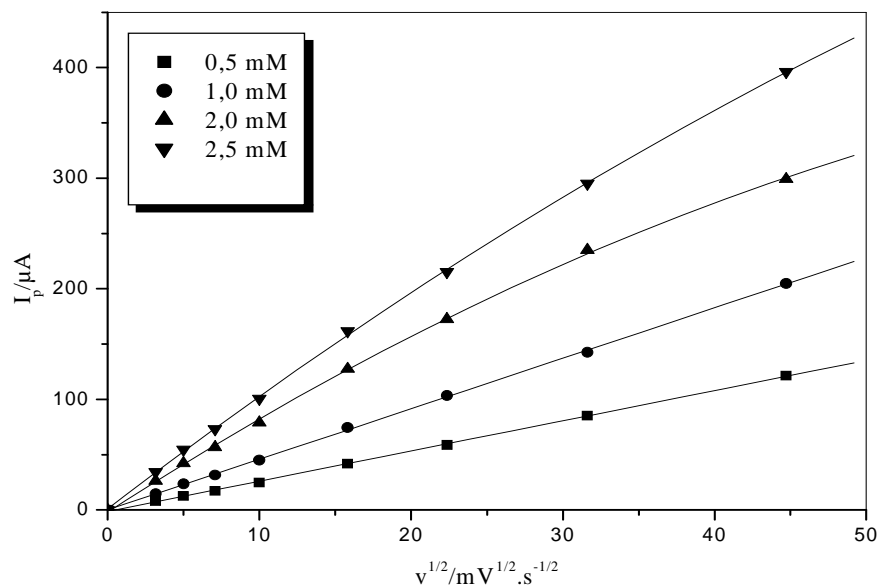
Le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  donne lieu à un voltampérogramme similaire à  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ , à l'exception du pic 1''c dans la branche cathodique. Le signal d'oxydation (pic 1) du centre métallique est situé, cette fois-ci, à 0,88 V. Au balayage retour, le pic 1'c constitue le seul phénomène cathodique associé au pic 1 (Figure 64). D'autre part, les pic 1'c et/ou 1''c peuvent être attribués à la réduction du produit formé durant la réaction chimique couplée au processus électrochimique :  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{III})$ .



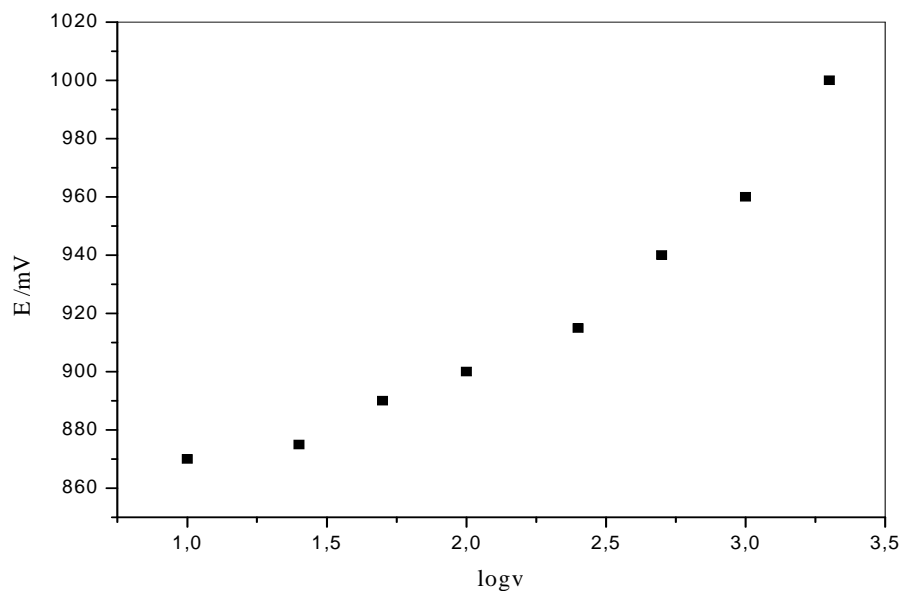
**Figure 64 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  1mM dans le  $\text{DMF-N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ; 0,1  $\text{V s}^{-1}$  ; 25 °C.

Le courant d'oxydation  $I_{\text{pa}1}$  augmente avec  $v^{1/2}$  de manière linéaire pour des concentrations en  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2] \leq 1,0$  mmol/L, d'où un contrôle par diffusion du processus à l'électrode. Lorsque la concentration dépasse l'unité, cette augmentation s'écarte de la linéarité ; avec une concavité tournée vers l'axe des vitesses (Figure 65). Ceci constitue un signe d'une réaction chimique couplée à la réaction de transfert de charge.

La représentation graphique  $E = f(\log v)$  montrant deux pentes (figure 66), indique que la réaction globale implique des complications cinétiques [162].

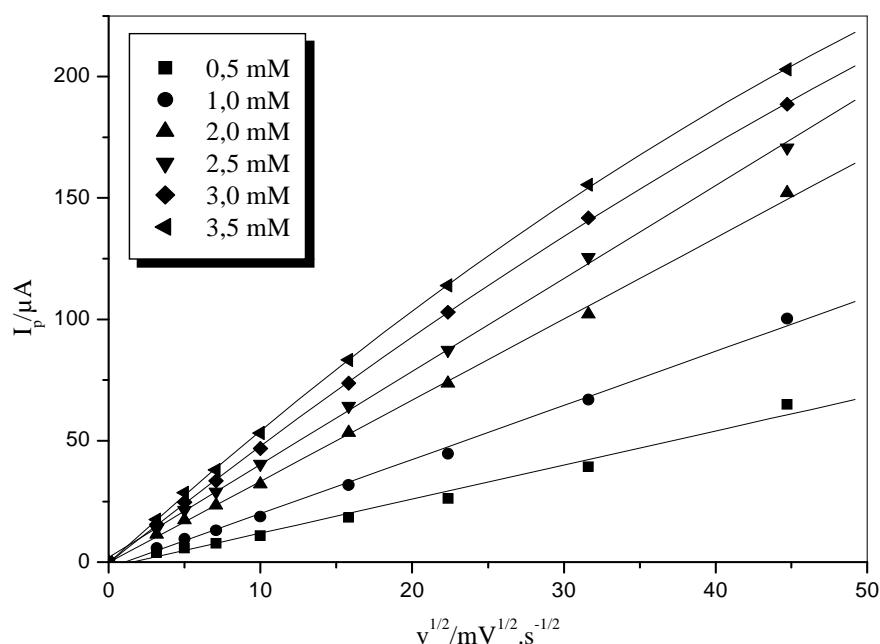


**Figure 65 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour différentes concentrations en  $[Cu_2(HL_1)_2(OAc)_2]$  dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.



**Figure 66 :** variation du potentiel de pic 1 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage pour une solution de  $[Cu_2(HL_1)_2(OAc)_2]$  1,0 mmol/L dans le DMF.

La même discussion peut être menée pour le cas de  $[Cu(HL_3)_2]$ , la seule différence étant une concentration égale à 2,5 mmol/L au lieu de 1,0 mmol/L (figure 67).

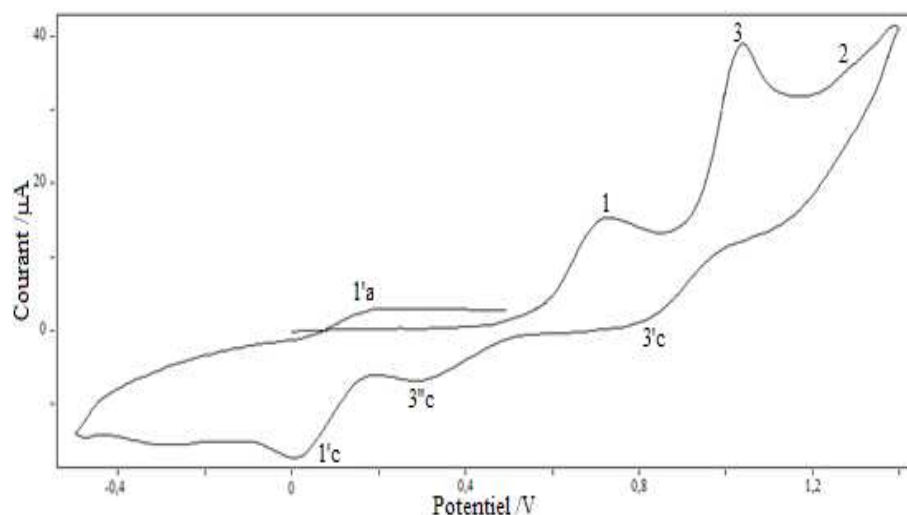


**Figure 67.** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel, pour différentes concentrations en  $[Cu(HL_3)_2]$  ; DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.

#### b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH

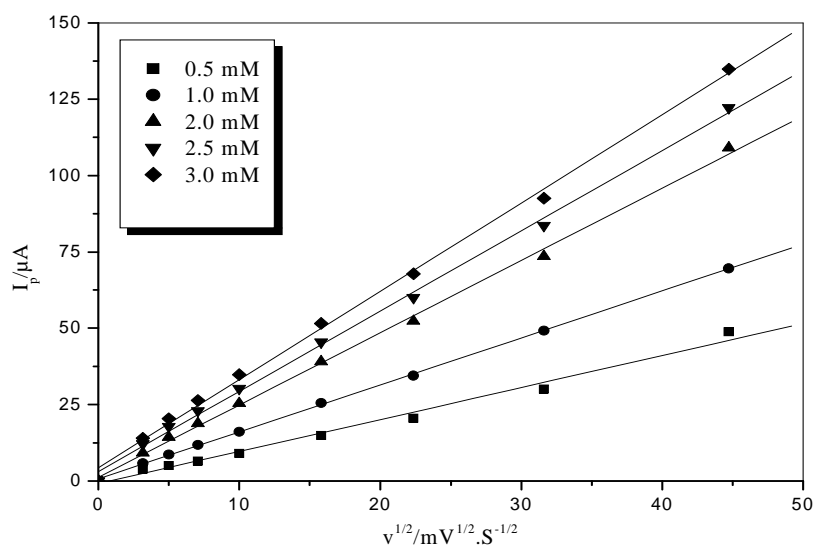
Les complexes  $[Cu(HL_2)_2]$  et  $[Cu(HL_4)_2]$  présentent des comportements électrochimiques similaires. On peut observer sur la figure 68, les différents phénomènes redox du complexe  $[Cu(HL_2)_2]$  à 25 °C et à vitesse de balayage égale à  $0,1 V \cdot s^{-1}$ . L'oxydation anodique du ligand est manifesté par les pic 3 et 2 attribués, respectivement, aux groupements naphthyle et NH.

Les réponses du courant au niveau des pic 3'c et 3''c sont aussi observées pour une inversion anodique à 1,1 V, elles sont attribuées aux réductions du produit résultant de l'oxydation du groupement naphthyle (pic 3). Le pic 1, situé à 0,73 V, est à l'origine d'une réaction de transfert de charge au niveau du centre métallique Cu(II). On associe à ce pic le phénomène de réduction cathodique traduit par le pic 1'c assez décalé par rapport au pic d'origine (pic1), pour confirmer le caractère irréversible de l'oxydation de Cu(II).



**Figure 68 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  1 mM dans le  $\text{DMSO-N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La variation du courant de pic d'oxydation  $I_{\text{pa}1}$  est linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) jusqu'à une concentration de 3,0 mmol/L (Figure 69), indiquant que le processus électrochimique  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{III})$ , à l'électrode, est contrôlé par diffusion. Le même résultat est obtenu pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ , avec une solubilité maximale égale à 2,25 mmol/L dans le DMF. Le pic 1 pour ce complexe, est situé à 0,75 V dans les mêmes conditions.



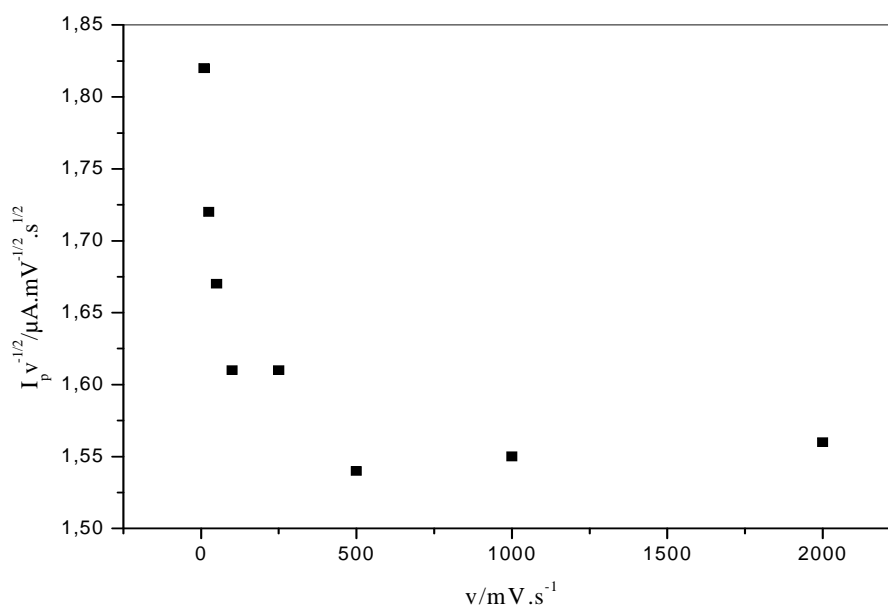
**Figure 69 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel, à différentes concentrations en  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  ;  $\text{DMF-TBAP}$  0,1 mol/L ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

D'autre part, le potentiel de pic pour une solution de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  1,0 mmol/L dans le DMF est très peu influencé par la vitesse de balayage, on enregistre un déplacement positif de 20 mV pour une gamme de vitesse 0,01 – 2 V/s (tableau 12). On enregistre une évolution similaire dans le cas du complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ , avec une variation du potentiel de pic : 0,74 – 0,76 V pour la même gamme de vitesse de balayage.

**Tableau 12 :** Variation du potentiel d'oxydation de Cu(II) en fonction de la vitesse de balayage pour  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  1,0 mmol/L dans le DMF-TBAP 0,1 mol/L à 25 °C.

Vitesse ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	1	2
Epa (V)	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,74

La figure 70 montre que la fonction du courant ( $I_p \cdot v^{-1/2}$ ) décroît avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui confirme la présence d'une réaction chimique couplée suite au processus de transfert de charge, d'où la proposition d'un mécanisme EC [151,163].



**Figure 70 :** Variation de la fonction du courant  $I_p \cdot v^{-1/2}$  en fonction de la vitesse de balayage, pour  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  1 mmol/L ; DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.

### c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Cu(II)

L'examen des valeurs de potentiel d'oxydation du centre métallique Cu(II) vs Ag/AgCl sur l'électrode de carbone vitreux (GCE), à vitesse de balayage de 0,1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , montre que ces dernières dépendent du ligand et du solvant utilisé (tableau 13).

On observe une même influence des ligands sur l'oxydation du centre métallique dans la série des complexes utilisés. Le potentiel d'oxydation se trouve abaissé de 170 mV en faveur de  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  par rapport à  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ , et de 150 mV en faveur de  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  par rapport à  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ . L'effet du groupement méthyle sur ce phénomène, est observée uniquement dans le cas de  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$  et  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ , où l'abaissement de potentiel est de 20 mV en faveur du deuxième complexe. La discussion est analogue à celle menée dans le cas des complexes de Ni(II).

**Tableau 13.** Potentiels d'oxydation de Cu(II) vs Ag/AgCl pour différents complexes 1 mmol/L sur GCE à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ , dans le DMSO et le DMF à  $25^\circ\text{C}$ .

Complexes	$E_{\text{pa1}}(\text{mV})$	
	DMSO	DMF
$[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$	870	900
$[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$	840	880
$[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$	690	730
$[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$	670	730

Comme dans le cas du Ni(II), on peut observer une facilité relative pour oxyder le Cu(II) dans les complexes en solution dans le DMSO par rapport au DMF. Ceci a été justifié par un plus grand pouvoir de solvatation du DMSO, qui est en accord avec son DN égal à 29,8 en face de celui de DMF égal à 26,6. Cette propriété s'avère stabiliser davantage l'état trivalent du cuivre.

## 6- Complexes du cobalt dans le DMSO-TBAP

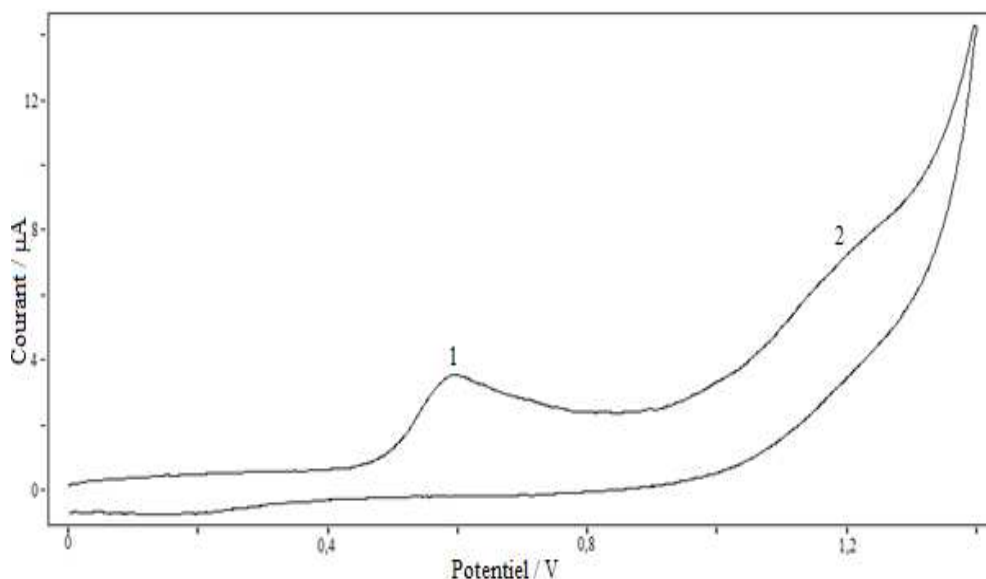
Les complexes de cobalt sont très peu solubles dans le DMSO et le DMF mais cette solubilité est suffisante pour pouvoir enregistrer des voltampérogrammes. Pour des raisons comparatives on a choisi la plus faible solubilité, qui est celle de complexe  $[\text{Co}(\text{HL}_3) \text{OAc}]$ , et qui s'évalue à 0,25 mmol/L.

On a établi les voltampérogrammes cycliques des complexes du cobalt, dérivés des quatre ligands  $\text{H}_2\text{L}_1$ ,  $\text{H}_2\text{L}_3$ ,  $\text{H}_2\text{L}_2$  et  $\text{H}_2\text{L}_4$ , sur l'intervalle de potentiel  $0 \div 1400 \text{ mV}$  pour une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH

Les complexes de cobalt dérivés du benzène- et du p-toluènesulfonylhydrazones de salicylaldehyde de formules différentes à celles des autres complexes (tableau 4), manifestent des phénomènes électrochimiques identiques présentés sur les figures 71 et 72. Le voltampérogramme du premier complexe  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$ , enregistré sur une électrode de carbone vitreux

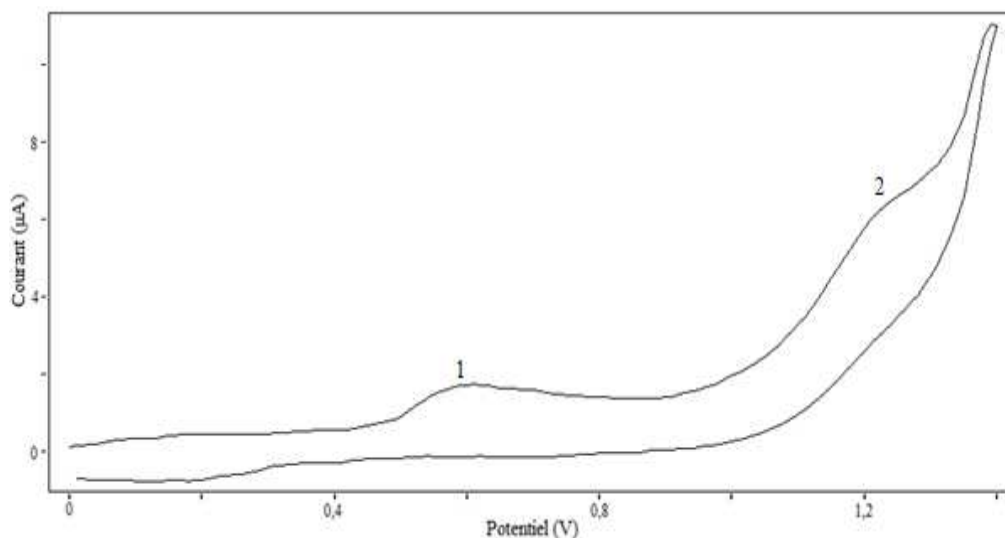
dans le dans le DMSO en présence de TBAP comme électrolyte support, donne lieu à deux vagues d'oxydation situées à 0,595 et 1,2 V vs Ag/AgCl, attribuables, respectivement, à l'oxydation du centre métallique (Co (II)  $\rightarrow$ Co (III)) et l'oxydation irréversible du groupement NH de l'hydrazone. De même, le voltampérogramme du deuxième complexe [Co(HL<sub>3</sub>) OAc], présente les deux vagues d'oxydation aux potentiels 0,61 et 1,2 V vs Ag/AgCl.



**Figure 71** : Voltampérogramme Cyclique de [Co(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] 0,25 mmol/L dans le DMSO-N(But)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,1 mol/L ; 0,1 V s<sup>-1</sup> ; 25 °C.

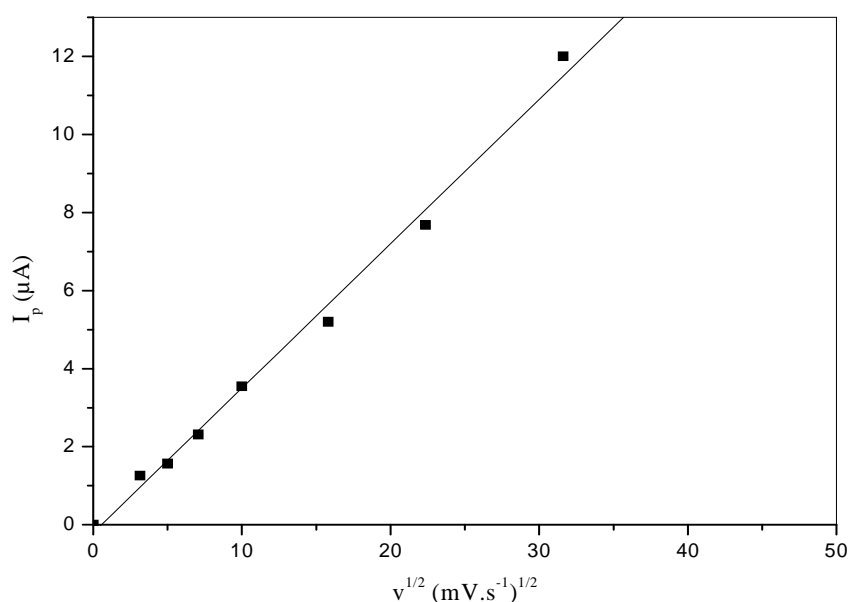
On peut remarquer qu'aucun phénomène de réduction, associé au centre métallique, n'apparaît au balayage retour. Aussi, une analyse de la variation du potentiel de pic d'oxydation (1) en fonction de la vitesse de balayage donne, pour les deux complexes, une valeur de pente  $\Delta E/\Delta \log v$ , de l'ordre de 0,03 V, qui est plus grande que celle observée pour un processus réversible. Ceci nous permet de conclure que l'oxydation du centre métallique (Co(II)  $\rightarrow$ Co(III)) sur l'électrode de carbone se fait de manière irréversible.



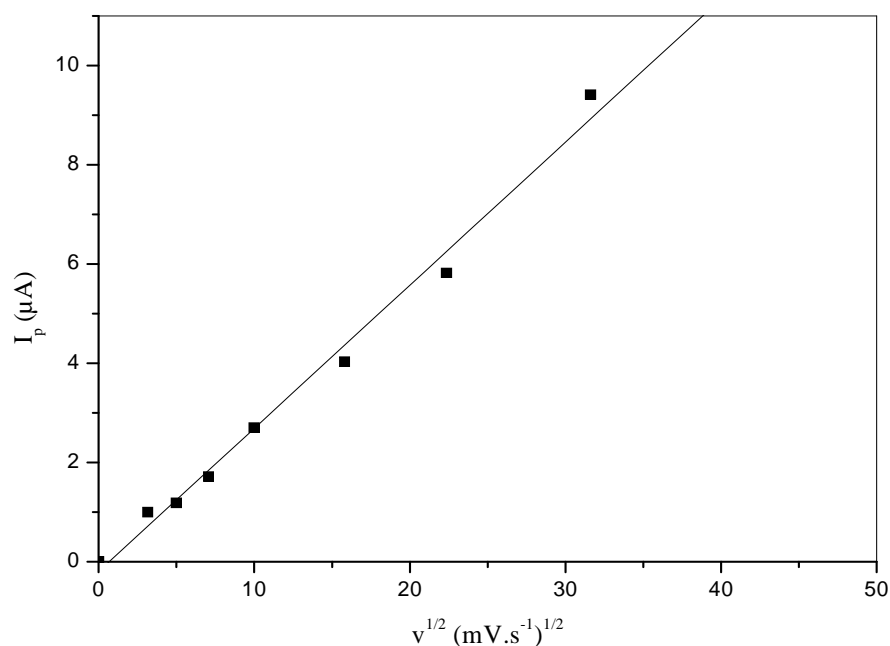


**Figure 72 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Co}(\text{HL}_3) \text{OAc}]$  0,25 mmol/L dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le courant de pic  $I_p$  au niveau de la vague 1, progresse de manière linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage  $v$  pour les deux complexes (figure 73 et 74). Le tracé de  $\log I_p$  en fonction de  $\log v$  donne une droite de pente égale à 0,5 pour le premier complexe et 0,6 pour le deuxième. Ces deux critères témoignent en faveur d'un contrôle par diffusion du processus d'oxydation du centre métallique pour les deux complexes, (régime mixte de diffusion-transfert).



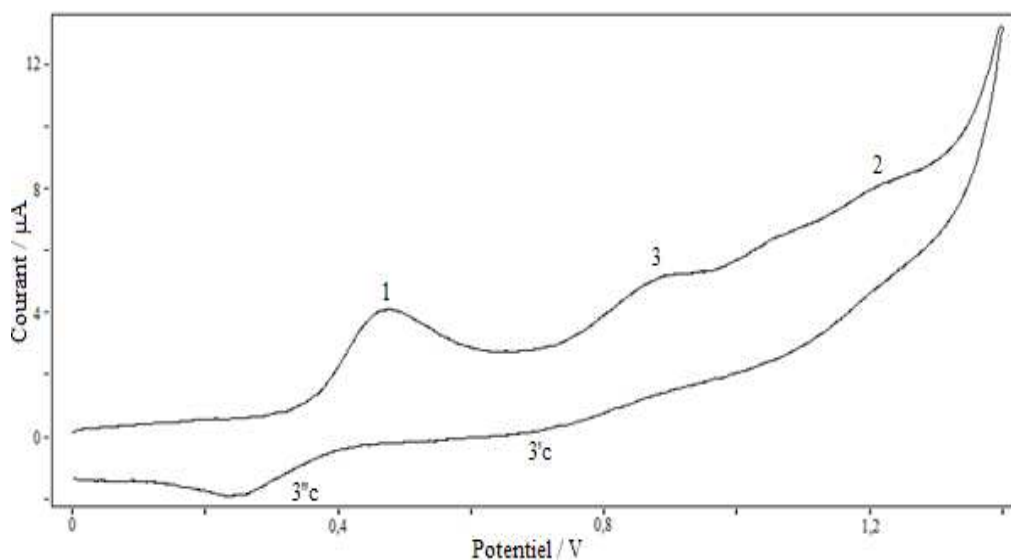
**Figure 73 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2 \text{H}_2\text{O}]$  0,25 mmol/L ; DMSO-TBAP 0,1 mol/l ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



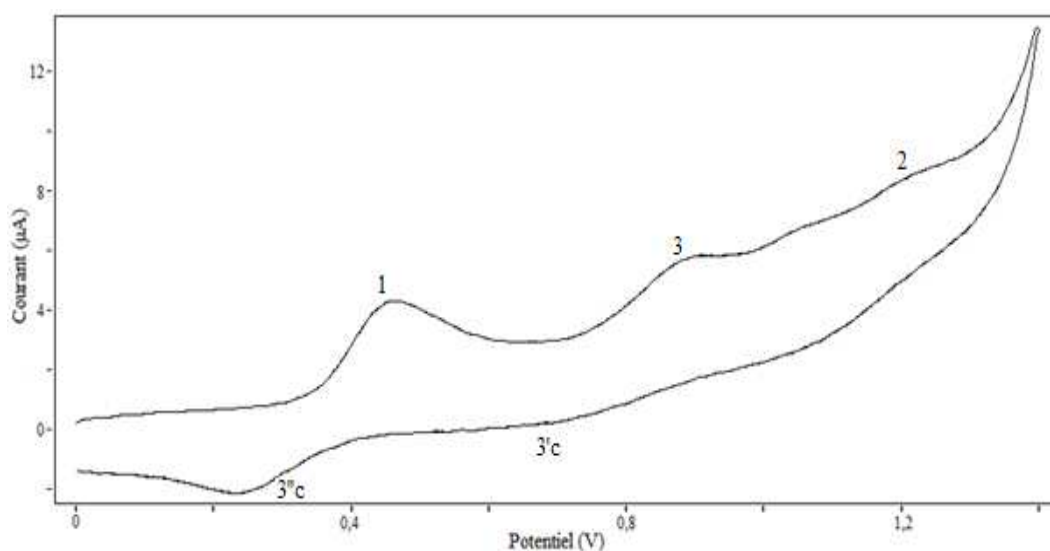
**Figure 74 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$  0,25 mmol/L ; DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.

#### **b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH**

Les complexes du cobalt dérivés du benzène- et du p-toluènesulfonylhydrazone du 2-hydroxyl naphthaldéhyde présentent également des comportements électrochimiques identiques, caractérisés par un balayage aller retour de potentiel à différentes vitesses. Les voltampérogrammes cycliques des deux complexes enregistrés à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure 75 et 76), montrent trois vagues d'oxydation sur la branche du balayage anodique et deux vagues de réduction sur la branche du balayage cathodique. Au balayage aller, la vague 1 située à 0,476 mV pour  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  et à 0,46 V pour  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$ , est attribuée au couple redox  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ , les vagues 3 et 2 sont dues à l'oxydation des groupements naphtyle et NH, centrées, respectivement à 0,9 et à 1,2 V.

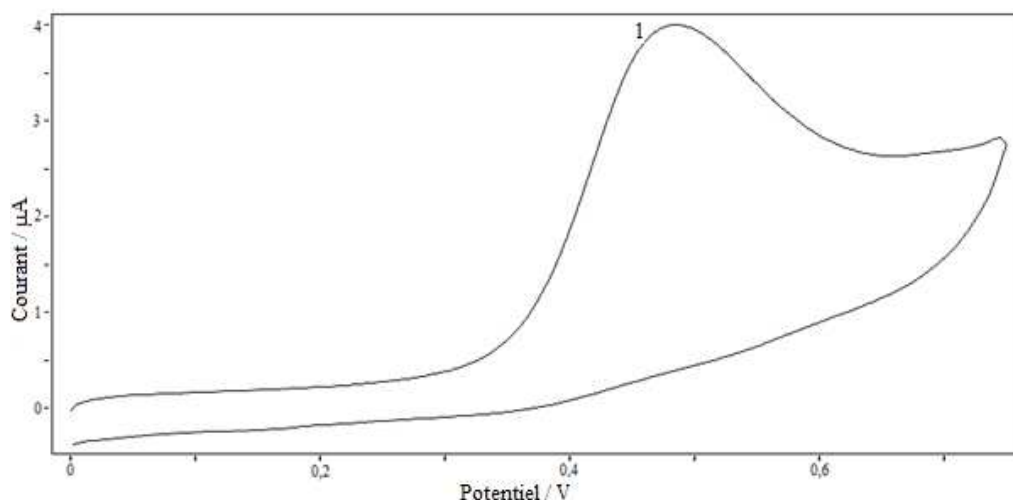


**Figure 75 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  0,25 mmol/L dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



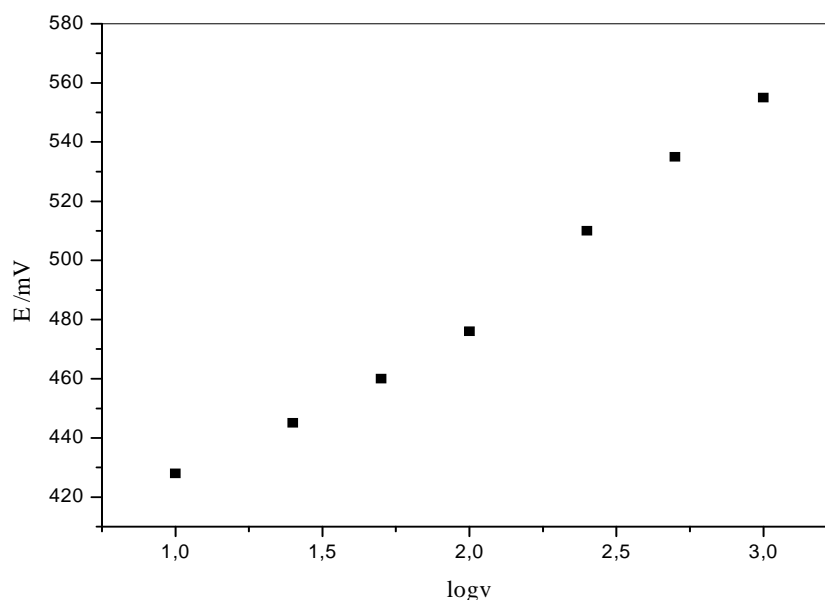
**Figure 76 :** Voltamogramme Cyclique de  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$  0,25 mmol/L dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les vagues de réduction, au balayage retour, sont associées au phénomène d'oxydation au niveau du signal 3 pour les deux complexes. En effet, un balayage anodique inversé à 750 mV (fig. 77) ne présente aucun phénomène de réduction.

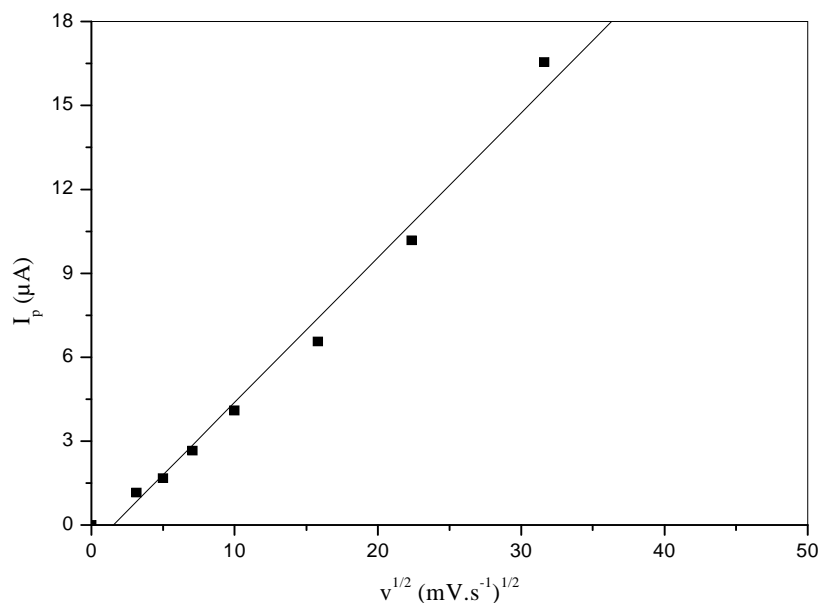


**Figure 77 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  0,25 mmol/L dans le DMSO- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; retour à 0,75 V.

L'étude du courant et du potentiel de pic 1 par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage nous fournit une valeur de pente  $\Delta E/\Delta \log v$  approximativement égale à 0,065 V (fig. 78), une variation linéaire du courant  $I_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (fig. 79) et une valeur de pente  $\Delta \log I_p/\Delta \log v$  de l'ordre de 0,58 pour les deux complexes. Ce sont bien les critères d'un processus irréversible contrôlé par diffusion au niveau de l'électrode de carbone vitreux.



**Figure 78 :** Variation du potentiel de pic 1 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage pour une solution de  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  0,25 mmol/L ; DMSO-TBAP 0,1 mol/L ;  $25^\circ\text{C}$ .



**Figure 79 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour [Co(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 0,25 mmol/L ; DMSO-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.

**c- Discussion des valeurs de potentiel d’oxydation de Co(II)**

Les potentiels d’oxydation du centre métallique, dans le cas des complexes de cobalt, mesurés dans le DMSO-TBAP 0,1 mol/L à température ambiante vs Ag/AgCl, sont répertoriés dans le tableau 14.

**Tableau 14 :** Potentiels d’oxydation de Co(II) vs Ag/AgCl, pour différents complexes 0,25 mmol/L sur GCE, à vitesse de balayage 0,1 V s<sup>-1</sup> dans le DMSO.

Complexes	[Co(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	[Co(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Co(HL <sub>3</sub> ) OAc]	[Co(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
E <sub>pa1</sub> (mV)	595	476	610	460

De même que pour les complexes de nickel et de cuivre, un changement des valeurs de potentiel d’oxydation du couple cobalt(III)/cobalt(II) est observé suite à la substitution de ligand, le long de cette série. L’abaissement de potentiel est de 119 mV en faveur de [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] par rapport au complexe [Co(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O], et de 150 mV en faveur de [Co(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] par rapport au complexe [Co(HL<sub>3</sub>)OAc]. L’influence du groupement méthyle s’avère logique, uniquement, dans le cas de [Co(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] par rapport à [Co(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], par un abaissement du potentiel d’oxydation évalué à 16 mV. On utilise les mêmes arguments, apportés dans le cas des complexes de nickel

et de cuivre, pour discuter la variation du potentiel d'oxydation de Co(II) dans les quatre complexes.

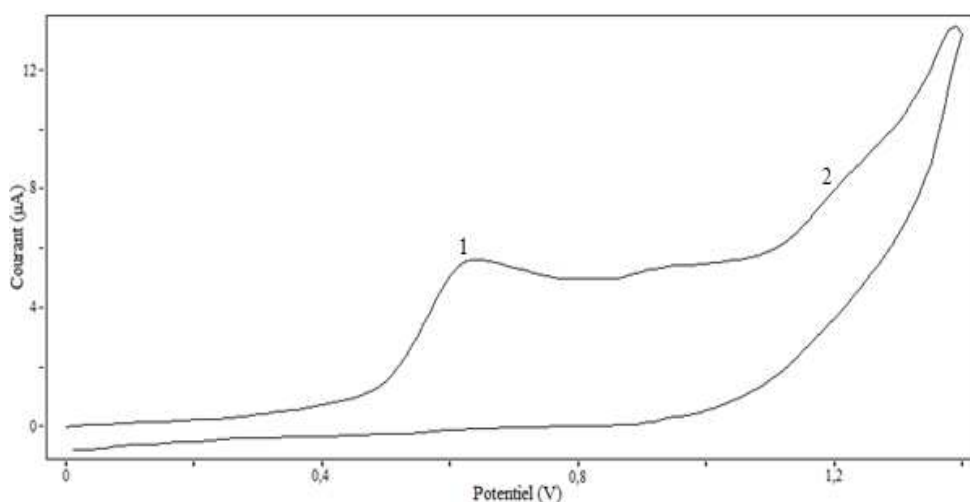
### 7- Complexes du cobalt dans le DMF-TBAP

La même étude électrochimique que celle réalisée dans le DMSO, a été menée dans le DMF pour les quatre complexes du cobalt, en présence de TBAP 0,1 mol/L sur l'électrode de carbone vitreux (GCE).

#### a- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de SBSH et SPTSH

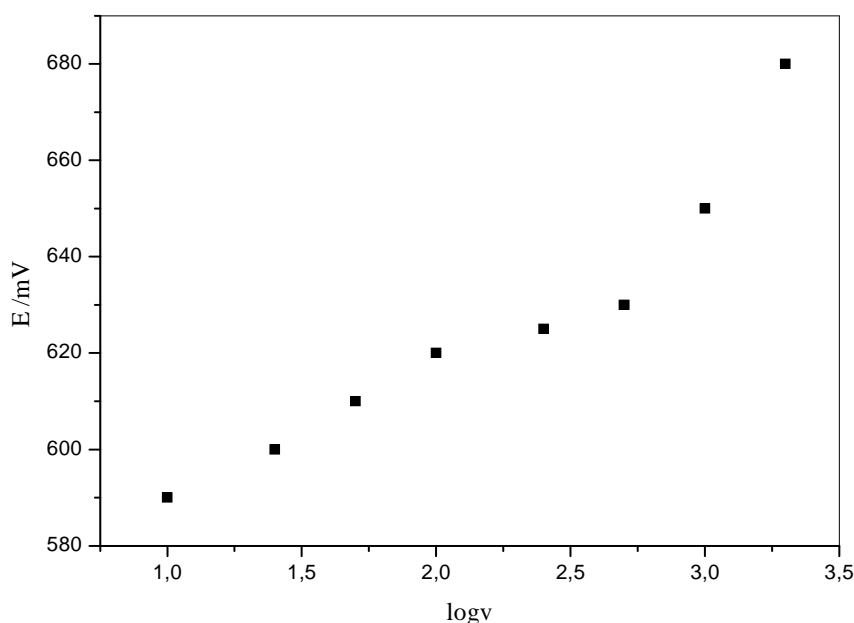
Les complexes  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$  donnent lieu à deux voltampérogrammes cycliques de même profil, présentant deux vagues d'oxydation. La première vague située, respectivement, à 0,64 et 0,62 V est attribuée à l'oxydation de Co(II) en Co(III), la deuxième, centrée au environ de 1,2 V est suite à une oxydation irréversible du groupement NH de l'hydrazone. Un exemple de voltampérogramme cyclique est reporté sur la figure 80 pour le complexe  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$ .

Un courant  $I_p$  du pic 1 proportionnel linéairement à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel, et une valeur de pente  $\Delta \log I_p / \Delta \log v$  égale à 0,5 pour les deux complexes, nous permet de dire que le processus d'oxydation du couple Co (III)/Co (II) à l'électrode, est contrôlé par diffusion. Cette affirmation, a été aussi vérifiée par la tendance linéaire du courant limite ( $I_l$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation ( $\omega^{1/2}$ ) de l'électrode (RDE).



**Figure 80 :** Voltamogramme Cyclique de  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$  0,25 mmol/L dans le DMF- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ; 0,1  $\text{V s}^{-1}$  ; 25 °C.

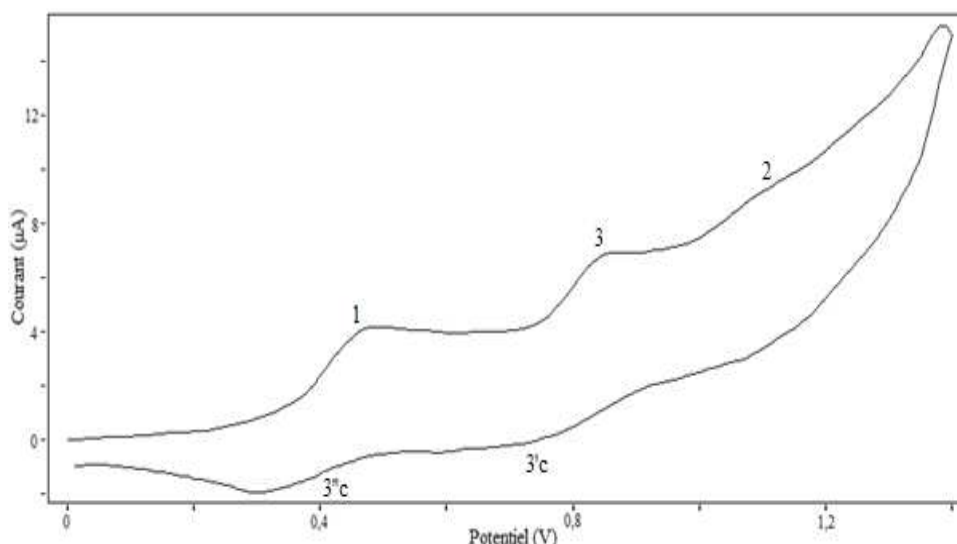
Le potentiel de pic 1 se déplace vers les valeurs positives lorsque la vitesse de balayage augmente pour les deux complexes, aucune apparition de pic de réduction au balayage retour n'est enregistrée. Le complexe  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$  présente une valeur de pente  $\Delta E/\Delta \log v$  égale à 0,032 V, tandis que pour  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$ , le tracé du potentiel E en fonction de  $\log v$  représenté par la figure 81, donne lieu à deux pentes traduisant une complication cinétique de la réaction globale [162]. Le processus à l'électrode, pour les deux complexes, est considéré comme étant irréversible.



**Figure 81 :** Variation du potentiel de pic 1 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage pour une solution de  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$  0,25 mmol/L ; DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.

### b- Voltampérogrammes cycliques des complexes dérivés de NBSH et NPTSH

Les complexes de cobalt dérivés des sulfonylhydrazones de 2-hydroxy naphaldéhyde présentent, dans la DMF, des voltammogrammes cycliques analogues à ceux obtenus dans le DMSO. On retrouve les mêmes vagues d'oxydation au balayage aller et de réduction au balayage retour. Les vagues d'oxydation du couple  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$  dans les complexes  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$  sont centrées, respectivement, à 0,52 et 0,5 V, celles des ligands correspondant à l'oxydation des groupements naphyle et NH sont observées aux mêmes zones de potentiels que pour le cas du DMSO. La figure 82 représente le voltampérogramme de  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$ , enregistré à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .



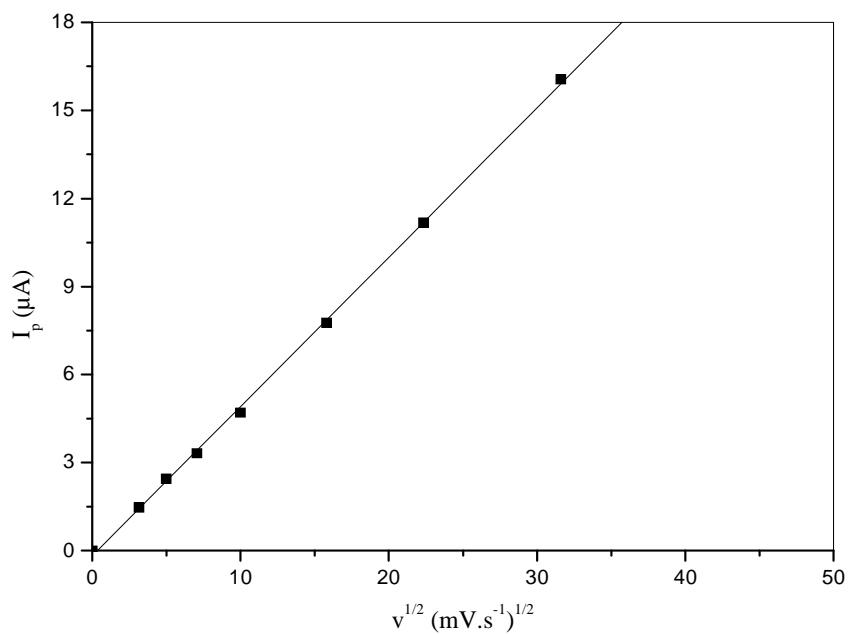
**Figure 82 :** Voltampérogramme Cyclique de  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$  0,25 mmol/L dans le DMF- $\text{N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1 mol/L ;  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### c- Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Co(II)

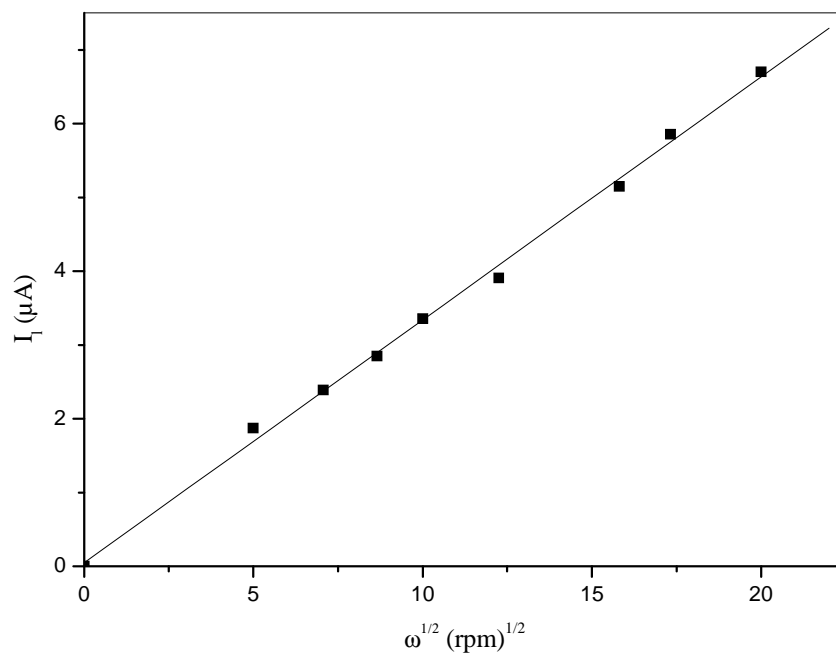
Le potentiel d'oxydation du centre métallique, cobalt(II), se déplace positivement avec l'augmentation de la vitesse de balayage, aucun pic de réduction associé à cette oxydation n'est observé au balayage retour, pour toutes les vitesses utilisées ( $0,01 - 2 \text{ V.s}^{-1}$ ) et pour une inversion de potentiel à 0,6 V. Le calcul de coefficient de transfert de charge  $\alpha$  selon l'équation 1, pour les complexes  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$  a donné, respectivement, les valeurs 0,58 et 0,53. Tous ces critères sont pour un transfert de charge irréversible du couple Co(III)/Co(II).

La valeur du courant de pic 1 augmente linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Aussi, l'étude par RDE montre une progression linéaire du courant limite avec l'augmentation de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette évolution des deux courants, observée pour les deux complexes, est représentée, respectivement, sur les figures 83 et 84 pour le complexe  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$ . Le transfert de charge au niveau du centre métallique est contrôlé donc par diffusion.





**Figure 83 :** Variation du courant de pic anodique 1, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  0,25 mmol/L ; DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 25 °C.



**Figure 84 :** Variation du courant limite, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode pour  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  0,25 mmol/L ; DMF-TBAP 0,1 mol/L ; 5 mV s<sup>-1</sup> ; 25°C.

L'étude comparative du comportement électrochimique des complexes de cobalt dérivés des quatre ligands, pour une concentration de 0,25 mmol/L, dans les solvants DMSO et DMF, en présence de TBAP (0,1 mol/L), est menée sur la base des valeurs du potentiel d'oxydation répertoriées dans le tableau 15.

L'examen de ces valeurs, révèle la même influence du ligand, enregistrée pour les complexes de nickel et de cuivre, sur le potentiel d'oxydation du centre métallique des complexes de cobalt. Le potentiel d'oxydation est abaissé de 120 mV en faveur de  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$  par rapport, respectivement, aux complexes  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$ . Une influence, plus faible, du groupement méthyle (20 mV) est enregistrée en faveur de  $[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$  par rapport, respectivement, à  $[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$

**Tableau 15 :** Potentiels d'oxydation de Co(II) vs Ag/AgCl, pour différents complexes 1 mmol/L sur GCE, à vitesse de balayage  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ , dans le DMSO et le DMF à  $25^\circ\text{C}$ .

Complexes	$E_{\text{pa1}}(\text{mV})$	
	DMSO	DMF
$[\text{Co}(\text{HL}_1)_2\text{H}_2\text{O}]$	595	640
$[\text{Co}(\text{HL}_3)\text{OAc}]$	610	620
$[\text{Co}(\text{HL}_2)_2]$	476	520
$[\text{Co}(\text{HL}_4)_2]$	460	500

L'influence du solvant est semblable à celle enregistrée dans le cas des complexes de cuivre et de nickel. Une oxydation, relativement, plus facile dans le DMSO, est rendue à une meilleure solvation de ce dernier par rapport au DMF, justifiée par la valeur de DN égale, respectivement, à 29,8 et 26,6 [161].

# CONCLUSION

---

## CONCLUSION

Les travaux de cette thèse sont présentés en trois chapitres.

Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur l'obtention de la fonction sulfonylhydrazine à partir de chlorure de sulfonyle et de l'hydrazine. La possibilité de préparer une variété de sulfonyle aromatiques non commerciaux permet l'obtention d'un grand nombre de sulfonylhydrazines aromatiques. Nous avons décrit la réactivité des sulfonylhydrazines pour préparer les sulfonylhydrazones.

Aussi, les propriétés redox des hydrazones ont été largement décrites. L'oxydation plus ou moins facile de l'azote – amine est sensible à la structure du groupement hydrazone. Cette structure dépend à son tour de la substitution du carbone azométhine et de l'amine de la fonction hydrazone.

Le second chapitre traite les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Nous avons préparé des ligands contenant le groupement sulfonyle : benzènesulfonylhydrazone de salicyaldéhyde (SBSH), benzènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2 naphthaldéhyde-1 (NBSH), p-toluènesulfonylhydrazone de salicyaldéhyde, (SPTSH) et p-toluènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2 naphthaldéhyde-1 (NPTSH).

Nous avons décrit aussi, les méthodes de préparation des complexes dérivés à partir de ces ligands avec les sels d'acétate de Ni(II), Cu(II) et Co(II). A l'exception du complexe de cuivre dérivé de SBSH qui est préparé en utilisant une proportion équimolaire d'acétate de cuivre et de ligand (1 : 1), les autres complexes sont obtenus lorsqu'on mélange le sel de métal et le ligand, respectivement, avec la proportion (1 : 2). Nous avons décrit en détail les techniques voltammétriques utilisées.

Le troisième chapitre est réservé à la discussion de nos résultats. Les ligands préparés sont caractérisés par l'analyse spectrale : infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton et UV.-visible à l'état solide et en solution dans des solvants de polarité différente. Nous avons pu mettre en évidence les liaisons hydrogène (intra- et intermoléculaires) dans les ligands libres. Nous suggérons que les ligands existent en deux formes : libre et avec liaison hydrogène.

Nous avons proposé des structures pour les complexes solides isolés sur la base des résultats de l'analyse élémentaire (carbone, hydrogène, azote, métal et quantité solvant), des spectres UV.-visible, IR et RMN et des mesures de magnétisme. Les spectres IR montrent que les ligands se comportent de manière bidentée en forme énolique à travers l'oxygène du groupement hydroxyle et l'azote de l'imine (atomes donneurs). Les faibles valeurs de la conductivité molaire des complexes solides dans le DMF (inférieures à  $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) indiquent qu'ils se comportent en non électrolytes.

Nous avons proposé la géométrie autour des ions métalliques sur la base des résultats du magnétisme et des spectres électroniques. Les complexes du nickel présentent tous une géométrie plan.-carrée autour de l'ion Ni(II). Le complexe du cuivre dérivé de SBSH présente une géométrie plan.-carrée autour de l'ion Cu(II) en structure de dimère assurée par un pont oxygène de l'acétate. Le complexe du cuivre dérivé de SPTSH possède une géométrie plan.-carrée autour du cuivre. Nous avons proposé une géométrie tétraédrique autour de Cu(II) pour les complexes dérivés de NBSH et NPTSH.

Nous avons donné un intérêt particulier à l'étude électrochimique de nos complexes. Le mécanisme du processus d'oxydation du centre métallique est étudié par voltampérométrie cyclique, sur RDE et par coulométrie.

L'oxydation des différents centre métalliques est traduit par un pic irréversible pour les couples Ni(III)/Ni(II), Cu(III)/Cu(II) et Co(III)/Co(II). La substitution du phényle dans les complexes dérivés de SBSH et SPTSH par le fragment naphthyle dans ceux dérivés de NBSH et NPTSH entraîne une augmentation du caractère aromatique largement suffisant pour produire un déplacement négatif du potentiel formel. Le processus d'oxydation tend à devenir de plus en plus réversible à des vitesses de balayage de potentiel élevées, pour le couple Ni(III)/Ni(II), concernant les complexes dérivés de NBSH et NPTSH dans le système DMSO – TEAP. Dans le système DMSO – TBAP, cette propriété s'étend, aussi, au complexe dérivé de SPTSH. Dans le système DMF – TBAP, cette tendance de réversibilité est généralisée pour tous les complexes de nickel. Ceci peut être dû au fait que la réaction électrochimique (transfert de charge) est suivie d'une réaction chimique (mécanisme EC).

L'étude comparative des valeurs du potentiel formel des différents couples redox concernant les complexes dérivés des quatre ligands dans le DMSO et le DMF, a montré une facilité d'oxydation dans le cas du DMSO. Ceci est expliqué par une plus grande valeur du nombre de donation pour ce dernier solvant.

L'état d'oxydation trivalent, Ni(III), Cu(III) et Co(III), le plus stable, est enregistré pour les complexes dérivés de NPTSH dans le système DMSO-TBAP. Ceci correspond à la valeur du potentiel d'oxydation la plus faible pour le processus  $M(II) \rightarrow M(III)$ .

Comme perspectives, les phénomènes électrochimiques apparus à des faibles valeurs de potentiel pour les complexes du cuivre, et surtout pour le complexe dérivé de SBSH, méritent une étude plus approfondie. L'obtention des complexes du fer dérivés des ligands étudiés peut donner des résultats intéressantes, vu l'importance donnée aux complexes de ce métal dans le domaine pharmaceutique.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] N.P. Buu-Hoi, N.D. Xuong, N.H. Nam, F. Binon and R. Royer, *J. Chem. Soc.*, 1358 (1953)
- [2] Q. Albert, *Nature, London*, **9**, 370 (1953)
- [3] M. Mohan, M.P. Gupta, L. Chandra, N.K. Jha, *Inorg. Chim. Acta*, **151**, 61 (1988)
- [4] C. Loncle, J.M. Brunel, N. Vidal, M. Dherbomez, Y. Letourneux. *Eur. J. Med. Chem.*, **39**, 1067 (2004)
- [5] P. Vicini, F. Zani, P. Cozzini, I. Doytchinova. *Eur. J. Med. Chem.*, **37**, 553 (2002)
- [6] S.K. Sridhar, S.N. Pandeya, J.P. Stables, R. Atmakuru. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **16**, 129 (2002)
- [7] S.G. Küçükgülzel, A. Mazi, F. Sahin, S. Öztürk, J.P. Stables. *Eur. J. Med. Chem.*, **38**, 1005 (2003)
- [8] P. Melnyk, V. Leroux, C. Sergheraert, P. Grellier, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 31 (2006)
- [9] H. El-Khadem, M.F. Iskander and S.E. Zayen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **320**, 261 (1963)
- [10] H. El-Khadem, M.F. Iskander and S.E. Zayen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **330**, 109 (1964)
- [11] L. El-Sayed and M.F. Iskander, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 435 (1971)
- [12] N.S. Biradar and B.R. Havinale, *Inorg. Chim. Acta.*, **17**, 157 (1976)
- [13] N.S. Biradar and S.D. Agadi, *Inorg. Chim. Acta.*, **38**, 1405 (1976)
- [14] M.S. Souliman, A.M. Shallaby, R.M. El-Chazely and M.M. Mostafa, *Polyhedron*, **6**, 1319 (1987)
- [15] A. Yacouta-Nour, M.M. Mostafa and A.K.T. Maki, *Trans. Met. Chem.*, **15**, 34 (1990)
- [16] R.M. El-Chazely, M.S. Souliman, A.M. Shallaby, and M.M. Mostafa, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **20**, 301 (1990)
- [17] L.K. Gupta, U. Bansal and S. Chandra, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **65**, 463 (2006)



- [18] D. Mishra, S. Naskar, A.J. Blake and S. Chattopadhyay, *Inorg. Chimica Acta*, **360**, 2291 (2007)
- [19] S.A. AbouEl-Enein, F.A. El-Saied, T.I. Kasher and A.H. El-Wardany, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**(3-4), 737 (2007)
- [20] A.A. Emara, B.A. El-Sayed and A.E. El-Ahmed, *Spectrochimica Acta Part A*, **69**(3), 757 (2008)
- [21] P.K. Singh and D.N. Kumar *Spectrochimica Acta Part A*, **64**(4), 853 (2006)
- [22] M. Carcelli, P. Mazza, C. Pelizzi, G. Pelizzi, Zani, *J. Inorg. Biochem.*, **57**, 43 (1995)
- [23] D.K. Johnson, T.B. Murphy, N.J. Rose, W.H. Goodwin, L. Pickart, *Inorg. Chim. Acta*, **67**, 159 (1982)
- [24] J.D Ranford, J.J. Vittal, Yu.M. Wang, *Inorg. Chem.*, **37**, 1226 (1998)
- [25] L. Pickart, W.H. Goodwin, W. Burgua, T.B. Murphy, D.K. Johnson, *Biochem. Pharmacol.*, **32**, 3868. (1983)
- [26] B.A. Hunter, D.L. Schoene *Ind. Eng. Chem.*, **44**(1), 119 (1952)
- [27] L. Friedeman, R.L. Litle and W.R. Rechile, *Org. Synth. Collect.*, **5**, 1055 (1973)
- [28] M.T. Rogert and A. Stull, *Org. Synth. Collect.*, **1**, 220 (1941)
- [29] E. Wertheim, *Org. Synth. Collect.*, **2**, 471 (1961)
- [30] J.L. Wong and F.N. Bruscato, *Tetrahedron Lett.*, **9**, 4593 (1968)
- [31] E. Hadjoudis and D.G. Hadjoudis, *Chim. Chronica New Series*, **4**, 51 (1975)
- [32] M.F. Zady, F.N. Bruscato and J.L. Wong, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **1**, 2036 (1975)
- [33] R.S. Becker and F. Chagneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1373 (1992)
- [34] E. Hadjoudis and I.M. Mavridis, *Chem. Soc. Revs.*, **33**, 579 (2004)
- [35] H. Rutner, N. Lewin, E.C. Woodbury, T.J. McBride and K.V. Rao, *Cancer Chemother. Rep., Part 1*, **58**, 803 (1974)

- [36] K. Shyam, P.G. Penketh, A.A. Divo, R.H. Loomis, C.L. Patton and A.C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **33**, 2259 (1990).
- [37] N.I. Dodoff, Ü. Özdemir, N. Karacan, M. Georgieva, S.M. Konstantinov and M.E. Stefanova, *Z. Naturforsch.*, **54b**, 1553 (1999)
- [38] X. He, L. Tang, L. He, P. Xu, *Huaxi Yike Daxue Xuebao*, **19**, 317 (1988)
- [39] H. Zimmer, B.H. Benjamin, E.H. Gerlach, K. Fry, A.C. Pronay, H. Schmank, *J. Org. Chem.*, **24**, 1667 (1959)
- [40] S. Stefan, D.P. Evanoff, L. Marrone, A.J. Clarke, T. Viswanatha, G.I. Dmitrienko, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **46**(8), 2450 (2002)
- [41] C.T. Supuran, A. Scozzafava, A. Casini, *Med. Res. Rev.*, **23** 146 (2003)
- [42] A. Scozzafava, A. Mastrolorenzo, C.T. Supuran, *Ther. Pat.*, **14**, 667 (2004)
- [43] C.E. Braun, J.L. Towle, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3523 (1941)
- [44] A. Bolt, H. Sigel, A. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*, **Vol. 16**, M. Dekker, New York, p.261 (1983)
- [45] T.H. Rakha, A.A. El-Asmy, M.M. Mostafa and A.G. El-Kourshy, *Trans. Met. Chem.*, **12**, 125 (1987)
- [46] T.H. Rakha, M.M. Bekheit and K.M. Ibrahim, *Trans. Met. Chem.*, **14**, 371 (1989)
- [47] Ü. Özdemir, N. Karacan, O.S. Şentürk, S. Sert, F. Uğur, *Synt. React. Inorg. Met.*, **34**, 1057 (2004)
- [48] Ü. Özdemir, O.S. Şentürk, S. Sert, N. Karacan, F. Uğur, *J. Coord. Chem.*, **59**, 1905 (2006)
- [49] Ü. Özdemir, O.S. Şentürk, S. Sert, N. Karacan, F. Uğur, *Trans. Met. Chem.*, **28**, 243 (2003)
- [50] O.S. Şentürk, Ü. Özdemir, S. Sert, N. Karacan, F. Uğur, *J. Coord. Chem.*, **60**, 229 (2007)

- [51] Ü. Özmen Özdemir, P. Güvenç, E. Şahin, F. Hamurcu, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 2613 (2009)
- [52] Ü. Özdemir Özmen, G. Olgun, *Spectrochim. Acta A*, **70**, 641 (2000)
- [53] S. Alyar, N. Karacan, *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.*, **24**, 98 (2009)
- [54] N. Özbek, H. Katırcıoğlu, N. Karacan, T. Baykal, *Bioorg. Med. Chem.*, **15**, 5105 (2007)
- [55] N. Özbek, G. Kavak, Y. Ozcan, S. Ide, N. Karacan, *J. Mol. Struct.*, **919**, 154 (2009)
- [56] S. Alyar, Ü. Özdemir Özmen, N. Karacan, O.S. Şentürk, K.A. Udachin, *J. Mol. Struct.*, **889**, 144 (2008)
- [57] Ü. Özdemir, F. Arslan and F. Hamurcu, *Spectrochimica Acta Part A*, **75**, 121 (2010)
- [58] D.W. Margerum, K.L. Chellappa, F.P. Bossu and G.L. Burce, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6894 (1975)
- [59] J.J. Bour, P.J.M.W.L. Birker and J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, **10**, 1202 (1971)
- [60] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart and Y. Journaux and al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **5**, 745 (1997)
- [61] B. Cavera, J.L. Sanz, M.J. Ibanez, G. Vila and F.L. Loret and al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **5**, 781 (1998)
- [62] W. Levason and M.D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.*, **76**, 45 (1987)
- [63] D.W. Margerum and G.D. Owens, *Metal Ions in Biological Systems*, **12**, 75 (1981)
- [64] (a) E. Kimura, T. Koike, R. Machida, R. Nagai and M. Kodama, *Inorg. Chem.*, **23**, 4181 (1984); (b) L. Fabbrizzi, F. Forlini, A. Perotti and B. Seghi, *Inorg. Chem.*, **23**, 807 (1984)
- [65] (a) G.O. Morphurgo and A.A.G. Tomlinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 744 (1977); (b) Y. Sulfab, *Polyhedron*, **8**, 2409 (1989)
- [66] L.J. Kirschenbaum, R.K. Panda, E.T. Borish and E. Mentasti, *Inorg. Chem.*, **28**, 3623 (1989)
- [67] J. Topich and J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **18**, 1339 (1979)

- [68] (a) G. Neogi, S. Acharya, R.K. Panda and D. Ramaswamy, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1223 (1983); (b) R.K. Panda, S. Acharya, G. Neogi and D. Ramaswamy, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1225 (1983)
- [69] E.I. Baucom and R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6469 (1971); (b) R.S. Drago and E.I. Baucom, Inorg. Chem., **14**, 2064, (1972)
- [70] (a) J.G. Mohanty, R.P. Singh and A. Chakravorty, Inorg. Chem., **14**, 2178 (1975); (b) J.G. Mohanty and A. Chakravorty, Inorg. Chem., **15**, 2912 (1976); (c) A.N. Singh, R.P. Singh, J.G. Mohanty and A. Chakravorty, Inorg. Chem., **16**, 2597 (1977)
- [71] Y. Sulfab and F.M.S. Al-Sogair, Trans. Metal Chem., **27**, 299 (2002)
- [72] L. Larabi, Y.Harek, A. Reguig and M.M. Mostafa, J.Serb.Chem.Soc., **68**, 85 (2003)
- [73] I.Schmidt and P.J.Chmielewski; Inorg.Chem., **42**, 5579 (2003)
- [74] M. Rouffet, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, France, (2008)
- [75] R.J. Cremlyn *Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent* Royal Society of Chemistry: Cambridge (2002)
- [76] N.J. Cusack, C.B. Reese, A.C. Risius, B. Roozpeikar, Tetrahedron, **32**(17), 2157 (1976)
- [77] G.K.S. Prakash, T. Mathew, C. Panja, G.A. Olah, J. Org. Chem., **72**(15), 5847 (2007)
- [78] J.L. Cavill, R.L. Elliott, G. Evans, I.L. Jones, J.A. Platts, A.M. Ruda, N.C.O. Tomkinson, Tetrahedron, **62**(2-3), 410 (2005)
- [79] R.T. Hrubiec, K. Shyam, L.A. Cosby, A.C. Sartorelli, J. Med. Chem., **29**(9), 1777 (1986)
- [80] N. Zhao, Y. Li, Y. Wang, J. Wang, J. Sulf. Chem., **27**(5), 427 (2006)
- [81] T. Sato, I. Homma, Bull. Chem. Soc. Jpn., **44**(7) 1885 (1971)
- [82] A.M. Abdel-aleem, A.F. Abdel-ghaffar, Ind. J. Pharm. Sci., **42**(3), 79 (1980)

- [83] L. Legentil, L. Benel, V. Bertrand, B. Lesur, E. Delfourne, *J. Med. Chem.*, **49**(10), 2979 (2006)
- [84] P.L. Wu, S.Y. Peng, J. Magrath, *Synthesis*, 249 (1996)
- [85] G. Dusinsky, *Pharmazie*, **8**, 897 (1953)
- [86] W.U. Malik, R.N. Goyal, V.K. Mahesh, and V. Verma, *J. Electroanal. Chem.*, **62**, 451 (1975)
- [87] H.G. Garg and R.A. Sharma, *J. Med. Chem.*, **12**, 1122 (1969)
- [88] G. Barbey, M. Genies, M. Libert et C. Caullet, *Bull. Soc. Chim.* 1942 (1973)
- [89] G. Barbey, C. Caullet, *Tetrahedron Lett.*, **15**(18), 1717 (1974)
- [90] B. Lameille, G. Barbey, C. Caullet, *Electrochim. Acta*, **29**, 339 (1984)
- [91] I. Bhatnagar et M.V. George, *J. Org. Chem.*, **32**, 2252 (1967)
- [92] En-Chu Lin and Michael R. Van De Mark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1176 (1982)
- [93] R.E. Gawley, *J. Org. Chem.*, **46**, 4595 (1981)
- [94] J. Pacansky, A.D. McLean, and M.D. Miller, *J. Phys. Chem.*, **94**, 90 (1990)
- [95] R. Jain, P. Padmaja, and S. Gupta, *Cand. J. Chem.*, **75**, 567 (1997)
- [96] S.B. Shim, K. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 645 (1987)
- [97] M. Okimoto and T. Chiba, *J. Org. Chem.*, **55**, 1070 (1990)
- [98] (a) G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.*, **11**(33), 2903 (1970); (b) G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.*, **11**(39), 3403 (1970)
- [99] Gunić, E.; Tabaković, I. *J. Org. Chem.*, **53**, 5081 (1988)
- [100] R. Chmekh, I. Tapsoba, H. Medini, E. Maisonhaute, M.L. Benkhoud, K. Boujlel, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 599 (2007)
- [101] D.L. Layman, J.P. Scovill, J.F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.*, **26**, 35 (1983)

- [102] B.S. Holla, N.K. Poorjary, S.B. Rao, M.K. Shivananda, *Eur. J. Med. Chem.*, **37**, 511 (2002)
- [103] G. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, E. Kalman, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1861 (2001)
- [104] S. Naskar, S. Naskar, S. Mondal, P.K. Majhi, M.G.B. Drew, S.K. Chattopadhyay, *Inorganica Chimica Acta*, **371**, 100 (2011)
- [105] B.Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution* Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie, p83 (1993)
- [106] K. Grosser, *Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms*, VCH Publishers (1993)
- [107] W.H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6358 (1957)
- [108] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Zeit-Elektrochem.*, **59**, 494 (1955)
- [109] T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, *Chem. Lett.*, 1611 (1987)
- [110] J.Y. Lee and T.C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 1402 (1990)
- [111] L. M. Abrantes et J. P. Corriera ; *J. Surf. Coat. Tech.*, **107** 142 (1998)
- [112] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37**(11), 1351 (1965)
- [113] A.J. Bar, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001)
- [114] R. Greef, R. Peat, L.M. Reter, D. Pletcher and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1<sup>st</sup> Edition, John Wiley and Sons Publishers (1985)
- [115] F. Bedioui, *Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, technique de l'ingénieur*, réf : P2126.
- [116] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH (2000)
- [117] R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Plenum Press, **Vol 8**, (1984)
- [118] Emilie Sibottier, Thèse Doctorat Université Henri Poincaré, Nancy- université 230 (2007)

- [119] C.M. Intelmann, V. Syritski, D. Tsancov, K. Hinrichs, J. Rappich; *Electrochem. Acta*, **53**, 4046 (2008)
- [120] A. I. Vogel, *Text Book Of Quantitative Inorganic Analysis*, 3<sup>th</sup> Edition, Longman, London (1961)
- [121] Bullock and H.A. Tajmir-Riahi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 36 (1978)
- [122] L.J. Bellamy, *The infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York (1958)
- [123] S.G. Oztas, E. Sahin, N. Ancin, S. Ide, M. Tuzun, *Z. Kristallogr.*, **218**, 492 (2003)
- [124] N. Ancin, O. Celik, S.G. Oztas, S. Ide, *Struct. Chem.*, **18**, 347 (2007)
- [125] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A comprehensive Text Book*, 3<sup>rd</sup> Edition, Interscience, New York, p.863 (1972)
- [126] W. G. Geary, *Coord. Chem. Revs.*, **7**, 81 (1971)
- [127] J.R. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York (1971)
- [128] Chandra, S. and R. Kumar, *Spectrochim. Acta part A*, **65**(3), 437 (2005)
- [129] M. Thomas, M.K.M. Nair and P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met Org. Chem.*, **25**, 471 (1995)
- [130] J.E. Kovacic, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 183 (1967)
- [131] R. Feigl, *Spot Tests in Organic Analysis*, Elsevier, Amsterdam (1966)
- [132] S.K. Bansal, S. Tikku, R.S. Sindhu, *J. Indian Chem. Soc.*, **68**, 566 (1991)
- [133] W.P. Griffith, S.I. Mostafa, *Polyhedron*, **11**, 2997 (1992)
- [134] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam. (1968)
- [135] L. Sacconi, *Coord. Chem. Revs.*, **1**(1-2), 192 (1966)
- [136] H.B. Gray, *Transition Metal Chemistry*, R.L. Carlin. Ed., **Vol.1**, 239 (1965)
- [137] P. Bindu, M.R.P. Kurup, T.R. Satyakeerthy, *Polyhedron*, **18**, 321 (1999)

- [138] R.P. John, A. Sreekanth, M.R.P. Kurup, Anwar Usman, Abdul Razak Ibrahim, H.K. Fun, *Spectrochim. Acta, Part A*, **59**, 1349 (2003)
- [139] P. Bindu, M.R.P. Kurup, *Trans. Met. Chem.*, **22**, 578 (1997)
- [140] R.K. Garg and L.M. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, **69**, 703 (1992)
- [141] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York (1978)
- [142] M. Kato, K.B. Jonassen and J.C. Fanning, *Chem. Revs.*, **64**, 99 (1964)
- [143] E. Pappalardo, *J. Mol. Spectroscopy*, **6**, 554 (1961)
- [144] O.G. Holmes and D.S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.* **26**, 1686 (1957)
- [145] A.B.P. Lever, J. Lewis and R S. Nyholm, *J. Chem., Soc.*, 2552 (1963)
- [146] H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2117 (1962)
- [147] A.B.P. Lever and S.M. Nelson, *J. Chem. Soc., A*, 859 (1966)
- [148] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)
- [149] H. Razmi-Nerbin, M.H. Pournaghi-Azar, *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 126 (2002)
- [150] F.R. Perez, L. Basaez, J. Belmar, P. Vanisek, *J. Chil. Chem. Soc.*, **50**, 575 (2005)
- [151] E. Laviron, L. Roullier, C. Degrand, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 11 (1980)
- [152] R. Greef, R. Tourbe, L.M. Peter et D. Pletcher, *Méthodes instrumentales en électrochimie*, Chichester, Ellis Horwood (1990)
- [153] W.F. Hodnick, E.B. Milosavijevic, J.H. Nelson, R.S. Pardini, *Biochem. Pharmacology*, **37**, 2607 (1988)
- [154] B. Yang, K. Arai, F. Kusu, *Anal. Sci.*, **17**, 987 (2001)
- [155] H.P. Hendrickson, A.D. Kaufman, C.E. Lunte, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **12**, 325 (1994)
- [156] A. Arnanz, M.L. Marcos, C. Moreno, D.H. Farrar, A.J. Lough, J.O. Yu, S. Delgado, J.G. Velasco, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 3218 (2004)



- [157] A. Reguig, M.M. Mostafa, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Sci.*, **8**, 3191 (2008)
- [158] F.D. Luis, R. Ortiz Port. *Electrochim. Acta*, **23**, 481 (2005)
- [159] R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514 (1967)
- [160] H. Elzanowska, Z. Galus, Z. Borkowska, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **157**, 251 (1983)
- [161] U. Mayer, V. Gutmann, *Struct. Bonding (Berlin)*, **12**, 113 (1972)
- [162] M.S. Ureta-Zarnartu, P. Bustos, C. Berrios, M.C. Diez, M.L. Mora, C. Gutiérrez, *Electrochim. Acta*, **47**, 2399 (2002)
- [163] A.J. Bard, R. Faulkner, *In Electrochemical Methods*, John Wiley, New York (1980)

## Nickel(II) Complexes with Sulphonylhydrazone Derivatives: Spectroscopic and Electrochemical Studies

<sup>1</sup>A. Reguig, <sup>2</sup>M.M. Mostafa, <sup>1</sup>L. Larabi and <sup>1</sup>Y. Harek

<sup>1</sup>Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura, Egypt

**Abstract:** The synthesis and characterization of benzene and p-toluenesulphonylhydrazones derived from salicylaldehyde and 2-hydroxyl-1-naphthaldehyde and their Ni(II) complexes are reported. The structural investigation of these compounds was based on elemental analysis, magnetic moment and spectral (ultraviolet, infrared and <sup>1</sup>H-NMR). The Ni(II) complexes were diamagnetic. The stoichiometry of all the complexes was found to be 1:2 and the geometry around the nickel ions is square planar. The electrochemical behavior of the Ni(II) complexes was investigated in DMSO by cyclic voltammetry (CV), rotating disc electrode (RDE) and coulometry. The complexes displayed Ni(III)/Ni(II) couples irreversible waves and the substitution of the phenyl by naphthyl fragments causes a negative shift in the formal potential.

**Key words:** Sulphonylhydrazone, Ni(II) complex, cyclic voltammetry, rotating disc electrode

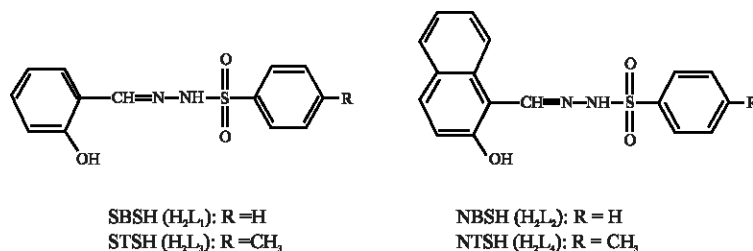
### INTRODUCTION

It is known that the transition metal complexes play a central role in the conduction of molecular materials, which display unusual conducting and magnetic properties and find applicability in material chemistry, supramolecular and biochemistry (Chandra and Kumar, 2004, 2005; Chandra *et al.*, 2006). The hydrazone derivatives as ligands for transition metal ions constitute an important class of ligands which have been extensively studied in coordination chemistry mainly due to their facile synthesis, their photochromic effect (Wong and Bruscatto, 1968; Zady *et al.*, 1975; Jacques, 1984; Becker and Chagneau, 1992; Bulanov *et al.*, 2002; Hadjoudis and Mavridis, 2004), their physico-chemical properties and application in many important chemical process that include sensors, non-linear optics, medicine and others (Armstrong *et al.*, 2003; Schmitt *et al.*, 2003; Bakir *et al.*, 2004). It is well established that transition metals are readily susceptible to oxidation and reduction because of their ability to easily change oxidation states. Thus, the high oxidation state transition metal complexes are well known to be biologically important and interesting because of their redox enzymes properties (Margerum *et al.*, 1975; Bour *et al.*, 1971; Ruiz *et al.*, 1997; Cervera *et al.*, 1998).

The redox properties include oxidation of the central metal ion with ligands have been previously studied and

reported by Larabi *et al.* (2003). The redox potential of the Cu(II)/Cu(III) and Ni(II)/Ni(III) complexes have been shown to be markedly affected by the nature of the chelating ligand with the complexes (Larabi *et al.*, 2003; Schmidt and Chmielewski, 2003).

In earlier research (Larabi *et al.*, 2003) salicylaldehyde benzenesulphonyl-hydrazone (SBSH), naphthaldehyde benzenesulphonylhydrazone (NBSH), salicylaldehyde p-toluene-sulphonylhydrazone (STS) and naphthaldehyde p-toluenesulphonyl-hydrazone (NSTH) (Scheme 1) were synthesized and the structures of their Cu(II) complexes were reported. The present study is concerned with the elucidation of these ligands structures by the use of spectroscopic methods (UV, IR and <sup>1</sup>H-NMR). In addition, information about the stereochemistry of their Ni(II) complexes has been obtained from spectral measurements. It is worthwhile to note that little attention on the electrochemical behavior of metal complexes derived from hydrazone derivatives was given. In order to contribute in this area, it is studied extensively the electrochemical properties of the Ni(III)/Ni(II) couple, which was affected by the donor environments. So, the present study is also to investigate the capacity of the chelating ligands under investigation to stabilize nickel(III) complexes and to elucidate the mechanism of the oxidation process by means cyclic voltammetry, rotating disc electrode and bulk electrolysis techniques.



Scheme 1: Presentation of the ligands

## MATERIALS AND METHODS

All the chemicals used for the preparation of the ligands were of BDH quality. Conductivity measurements were carried out in DMF (ca.  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ) using a Tacussel conductivity bridge model 75. Magnetic susceptibilities were determined using a Johnson Matthey balance at room temperature (25°C) with Hg[Co(SCN) $_4$ ] as standard. Perkin-Elmer PE 938 and Pye Unicam model SP. 3-300 spectrophotometers were used to record the IR spectra using KBr pellets and as Nujol mulls between CsI plates. UV-visible spectra were recorded in Nujol, in acetone and chloroform on a Perkin-Elmer model 550-S spectrometer.  $^1\text{H-NMR}$  spectra were recorded using Bruker Ac 200 spectrophotometer at Strasbourg University (France). Elemental analysis were carried out in the Micro-analytical unit at Cairo University (Egypt). The electrochemical experiments were carried out using a Trace-lab50 from Radiometer which includes a polarographic analyzer (Pol 150), a polarographic stand (MDE 150) and trace Master 5 software. Cyclic voltammetry was performed using a conventional three electrodes system. The working electrode was a pre-polished glassy carbon (GC) disc of 3 mm diameter (Radiometer). Potentials are expressed versus the Ag/AgCl (KCl 3 mol L $^{-1}$ ) electrode separated from the test solution by a salt bridge containing the solvent/supporting electrolyte. The auxiliary electrode was a platinum wire. The RDE study was performed using Radiometer model BM-EDI101 rotating disc electrode. The rotating speed  $\omega$  was regulated by an Asservitex model CTV101 from the Radiometer.

The following solutions were studied: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 3.5, 4.0 and 4.5 mmol L $^{-1}$  of complexes in DMSO and 0.1 mol L $^{-1}$  N(Et) $_4$ ClO $_4$  as supporting electrolyte.

**Caution:** N(Et) $_4$ ClO $_4$  is sensitive to shock or heat. The RDE voltammograms were recorded in each solution, using a scan rate of 5 mV sec $^{-1}$  and rotating speeds  $\omega$  of 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 and 400 rpm. In The CV measurements, scan rate  $v$  of 10, 25, 50, 100, 200, 400, 500,

1000 and 2000 mV sec $^{-1}$  were employed. All experiments were carried out at 25°C  $\pm$ 0.1 using a Julabo thermostat. In the coulometric experiments, the auxiliary electrode was separated from the solution by a glass frit disk and the working electrode was controlled by a Radiometer PGP201 potentiostat.

**Synthesis of the ligands:** Benzene and p-toluenesulphonylhydrazine (BSH, TSH) were prepared according to literature procedures (Vogel, 1989) and the ligands SBSH, NBSH, STSH and NTSH were synthesized as reported earlier (Larabi *et al.*, 2003).

**Synthesis of the complexes:** The metal complexes were prepared using a general method. A hot absolute EtOH solution of Ni(II) acetate (1 mmol) was added to a hot solution of corresponding ligand (2 mmol) in EtOH with continuous stirring. The precipitated was filtered off hot, washed several times with an absolute EtOH and dried in a dessicator over silica gel.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Structural studies:** Analytical results and physical properties of the ligands and the product complexes are given in Table 1. They are air-stable, insoluble in most common organic solvents but easily soluble in DMF and DMSO. The molar conductivities of the complexes in DMF (25°C) are in the 3-7 ohm $^{-1}$  cm $^2$  mol $^{-1}$  range, indicating a non-electrolytic nature (Geary, 1971).

The position of the significant IR bands of all ligands (H $_2$ L $_1$ , H $_2$ L $_2$ , H $_2$ L $_3$  and H $_2$ L $_4$ ) and their nickel(II) complexes are summarized in Table 2. The IR spectra of H $_2$ L $_1$  show two bands at 3020 and 2880 cm $^{-1}$  assignable to  $\nu_a$ OH and  $\nu_s$ OH vibrations, respectively. These bands are observed at 3420 and 2920 cm $^{-1}$  for H $_2$ L $_3$ . The existence of those bands at lower wave-numbers suggests the presence of intramolecular hydrogen bonding of the type (O-H...N) (Bullock and Tajmir-Riahi, 1978). Also, the spectra show strong band at 3160 for H $_2$ L $_1$  and 3200 cm $^{-1}$  for H $_2$ L $_3$  assigned to  $\nu$ NH vibration. Moreover, the

**Table 1: Colors, melting point, partial elemental analysis and molar conductivities of the metal complexes**

Complex	Color	M.P. (°C)	% C found (Calcd.)	% H found (Calcd.)	% N found (Calcd.)	% Ni found (Calcd.)	Λ <sup>m</sup> in DMF
[Ni(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	Grass green	>260	51.1 (51.3)	3.6 (3.6)	9.2 (9.2)	9.2 (9.6)	7
[Ni(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	Yellowish-green	>260	58.0 (57.6)	3.7 (3.7)	8.0 (7.9)	8.2 (8.3)	3
[Ni(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Yellowish-green	>260	52.8 (52.8)	4.0 (4.1)	8.8 (8.8)	9.0 (9.2)	5
[Ni(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Olive green	>260	58.7 (58.6)	4.3 (4.1)	7.6 (7.6)	7.6 (8.0)	3

\*Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

**Table 2: Infrared spectra of the ligands and their metal complexes**

Compounds	ν (NH)	ν (C=N)	ν (OH)	ν (SO <sub>2</sub> )	ν (Ni-N)	ν (Ni-O)
H <sub>2</sub> L <sub>1</sub>	3160	1620	3020 (free) 2880 (HB)	495	-	-
[Ni(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	3160	1600	-	495	430	555
H <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	3180	1630	3030 (free) 2880 (HB)	550	-	-
[Ni(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	3180	1600	-	550	430	520
H <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	3200	1610	3420 (free) 2920 (HB)	500	-	-
[Ni(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3200	1600	-	500	425	560
H <sub>2</sub> L <sub>4</sub>	3200	1625	3460 (free) 3040 (HB)	495	-	-
[Ni(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	3200	1600	-	495	430	525

HB: Hydrogen bonding, -: Absence of the bond

bands at ~ 1620, ~ 1430 and ~ 1270 cm<sup>-1</sup> are assigned to γ (C=N), γ (C-O) and γOH vibrations, respectively. The four bands at ~1325, ~ 1170, ~ 570 and ~ 480 cm<sup>-1</sup> are attributed to γ<sub>s</sub>SO<sub>2</sub>, γ<sub>as</sub>SO<sub>2</sub>, δSO<sub>2</sub>, γSO<sub>2</sub> vibrations, respectively and remain more or less at the same positions as reported in literature (Bellamy, 1958). The observation of broad but weak bands in the 2000-1800 and 2400-2200 cm<sup>-1</sup> regions suggests the existence of hydrogen bonding of the type N-H...N (intermolecular hydrogen bonding). The IR spectra of both ligands in CHCl<sub>3</sub> show the obscure of hydrogen bonding. The <sup>1</sup>H-NMR spectra of H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> in d<sub>6</sub>-DMSO show two singlet signals at 11.50 and 11.10 ppm, downfield of TMS, with equal ratio and assigned to the protons of OH and NH groups, respectively. Those two signals disappear upon deuteration. The IR spectra of H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> show three important bands. H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> exhibits bands at 3180, 3030 and 2880 cm<sup>-1</sup> while H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> show bands at 3200, 3460 and 3040 cm<sup>-1</sup>. These bands can be assigned to γ<sub>a</sub>OH γ<sub>s</sub>OH and γNH vibrations, respectively. The position of the latter bands suggests that the OH group is strongly affected by strong intramolecular hydrogen bonding of the type O-H...N (Bullock and Tajmir-Riahi, 1978). In addition, the observation of broad weak bands in the 2000-1800 and 2400-2200 cm<sup>-1</sup> regions is also taken as evidence for the presence of hydrogen bonding. The <sup>1</sup>H-NMR spectra of H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> in d<sub>6</sub>-DMSO show three singlet signals at 2.4, 10.2 and 11.5 ppm, downfield of TMS, with ratio 3:1:1 and are assigned to the protons of CH<sub>3</sub>, NH and OH groups, respectively. The latter two signals disappear upon deuteration. All these observations suggest the structures for the ligands given in Scheme 2.

The UV spectra of H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> in acetone show four bands. H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> exhibits the bands at 438, 370, 330 and 304 nm while H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> shows the bands at 430, 412, 380 and 340 nm. These bands are assigned to n→π\* (SO<sub>2</sub>), n→π\* (C=N), π→π\* (SO<sub>2</sub>) and π→π\* (C=N), respectively (Rao, 1975). On the other hand, the UV spectra of H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> in acetone show five bands. H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> shows bands at 450, 418, 376, 360 and 330 nm while H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> exhibits bands at 450, 438, 380, 360 and 328 nm. These bands may be assigned to n→π\* (SO<sub>2</sub>), n→π\* (C=N), π→π\* (SO<sub>2</sub>) and π→π\* (C=N) and π→π\* (naphtyl), respectively (Rao, 1975). It is interesting to point that the above mentioned bands are split into two for each band in CHCl<sub>3</sub>. This suggests that the ligands exist in two forms (free and hydrogen-bonded) upon dissolving in CHCl<sub>3</sub>, as shown in Scheme 3.

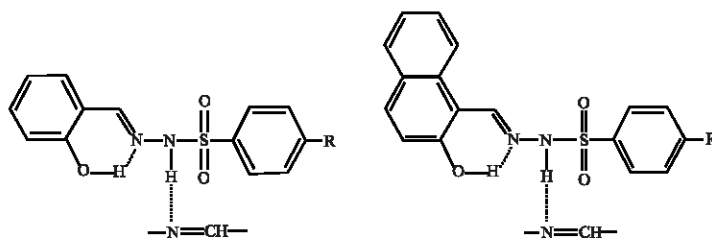
In comparing the IR spectra of the Ni(II) complexes with the parent ligands (Table 2), we observed that the ligands behave more or less in the same way. The ligands coordinate in a bidentate manner via the azomethin group (C=N) and the OH (phenolic or naphtolic) groups forming six membered ring including the metal ions.

The displacement of a hydrogen atom from the OH group is proved as follows:

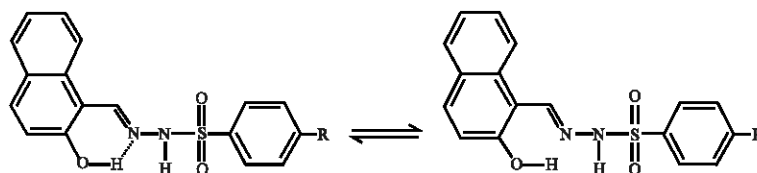
The pH drop and the conductance increase upon successive addition of ligand solution on titrating against Ni(II) acetate solution prove the liberation of ethanoic acid during complex formation. The spectral data (IR and <sup>1</sup>H-NMR) confirm participation of OH in bonding. Thus, the γOH disappears, the C=N band shifts to lower wave number and new bands appear in the 560-520 and 430-410 cm<sup>-1</sup> regions assignable to γ(M-O) and γ(M-N) (Ferraro, 1971; Chandra *et al.*, 2005), respectively. The latter result supports the involvement of nitrogen in coordination. Finally the test of OH group by spot test technique (Feigl, 1982) is negative.

The diamagnetic behaviors as well as the observation of a broad band centered at ca. 476 nm assigned to <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>A<sub>2g</sub> transition are evidences for square-planar geometry (Lever, 1968; Sacconi, 1966) around the nickel(II) ion. The disappearance of the OH proton and the existence of the NH proton in the <sup>1</sup>H-NMR spectra of the nickel complexes, prove the replacement of a hydrogen atom from the OH group only.

**Electrochemical studies:** The electrochemical behavior of all the Ni(II) complexes are similar in the same conditions and depends on the potential range. The cyclic



Scheme 2: Presentation of the inter- and intramolecular hydrogen bonding



Scheme 3: Presentation of the two forms of the ligands

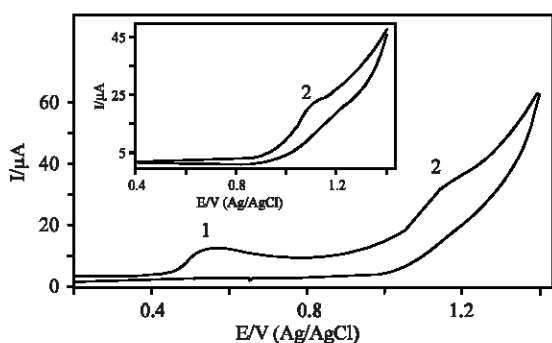


Fig. 1: Cyclic voltammogram of 1 mmol L<sup>-1</sup> [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] in DMSO-TEAP (0.1 mol L<sup>-1</sup>) at GCE; scan rate 0.1 V sec<sup>-1</sup> at 25°C. Inset shows the CV of H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>) in the same solution

voltammogram of 1 mmol L<sup>-1</sup> [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] which is similar to that of [Ni(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], in DMSO with 0.1 mol L<sup>-1</sup> N(Et)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> as the supporting electrolyte is shown in Fig. 1. The voltammogram obtained, in the anodic direction, at a glassy carbon electrode shows two prominent oxidation waves at E<sub>pa</sub> values 0.58 V (peak 1) and 1.22 V (peak 2). It should be mentioned that the supporting electrolyte N(Et)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> in DMSO did not show any redox activity in the potential range studied. So The anodic process (peak 2) is a result of the redox process of the corresponding ligand (H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>). This signal is also observed in the CV of H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> under similar conditions and may be attributed to the irreversible oxidation of the NH group. The other peak (peak 1) observed in the CV plot is assumed to be a result of the oxidation occurring at the Ni(II) ion. This redox couple studied in the interval of 10-2000 mV sec<sup>-1</sup> shows a linear variation of I<sub>pa1</sub> versus v<sup>1/2</sup>

at complex concentrations ≤ 3 mmol L<sup>-1</sup>. Moreover the slope ΔE/Δlog v has the value of 0.046 V that is larger than expected for reversible process. These suggests a diffusion controlled irreversible Ni(II)-Ni(III) process at complex concentrations ≤ 3 mmol L<sup>-1</sup>. The value of the symmetry coefficient α was also determined using Eq. 1 (Nicholson and Shain, 1964) and was found to be 0.45 when n = 1, which confirmed the irreversible nature of the electrode process Ni(II)-Ni(III).

$$E_p - E_{p/2} = \frac{48 \text{ mV}}{\alpha n} \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

where, E<sub>p/2</sub> is the half-peak potential, n is the total number of electrons involved in the reaction.

On the other hand, the Fig. 2 shows that at higher complex concentration and for v > 400 mV sec<sup>-1</sup> the increase of I<sub>pa1</sub> with v<sup>1/2</sup> was less than linear. These results indicate that the complex oxidation occurs via an irreversible electron transfer followed by a chemical reaction at complex concentrations > 3 mmol L<sup>-1</sup>.

We also carried out the RDE experiments for [Ni(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] at different concentrations in DMSO solutions in order to elucidate the reaction mechanism. Figure 3 shows the results plotted according to Levich equation:

$$I_l = 0.620 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad (2)$$

where, D, ν, ω and C<sub>0</sub> are the diffusion coefficient, the kinematic viscosity, the rotation speed and the bulk concentration of the reactant in the solution respectively and all other parameters have their conventional meanings.

Levich equation predicts that the plot of I<sub>l</sub> vs. ω<sup>1/2</sup> should be linear. This was true only when the complex

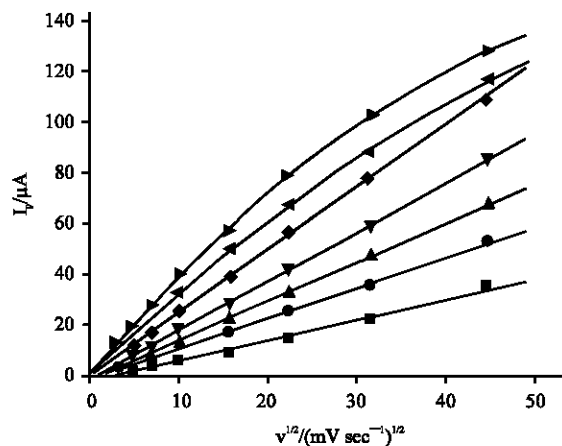


Fig. 2: Variation of the anodic peak currents,  $I_{pa1}$ , versus  $v^{1/2}$  for various  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  concentrations: (■) 0.5; (●) 1.0; (▲) 1.5; (▼) 2.0; (◆) 3.0; (◄) 4.0 and (►) 4.5  $\text{mmol L}^{-1}$

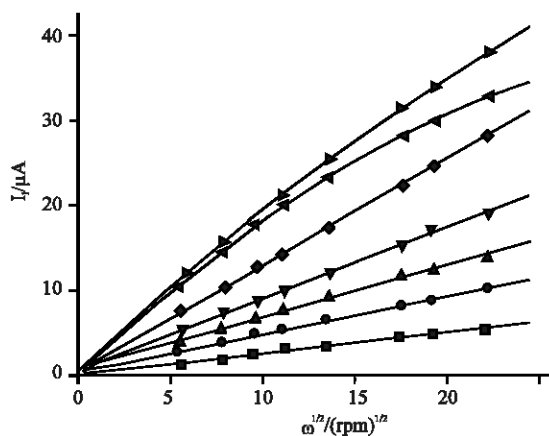


Fig. 3: Levich plots of the first anodic limiting current of  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  at different concentrations: (■) 0.5; (●) 1.0; (▲) 1.5; (▼) 2; (◆) 3; (◄) 4.0 and (►) 4.5  $\text{mmol L}^{-1}$  at a GCE;  $V=10 \text{ mV sec}^{-1}$

concentration was  $\leq 3 \text{ mmol L}^{-1}$  (Fig. 3), while for concentrations higher than  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  the corresponding plots were found to be of curved shape. This result is an indication of a kinetic limitation (Razmi-Nerbin and Pournaghi-Azar, 2002).

The behavior of the oxidation peak currents ( $I_{pa1}$ ) of  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  and the  $I_l$  vs.  $\omega^{1/2}$  equations is identical to that reported for CV and RDE studies of  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$ .

The cyclic voltammogram of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  at a glassy carbon electrode with DMSO as the solvent (Fig. 4) is very similar to that of  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$ . The voltammogram obtained, in the anodic direction, displays three

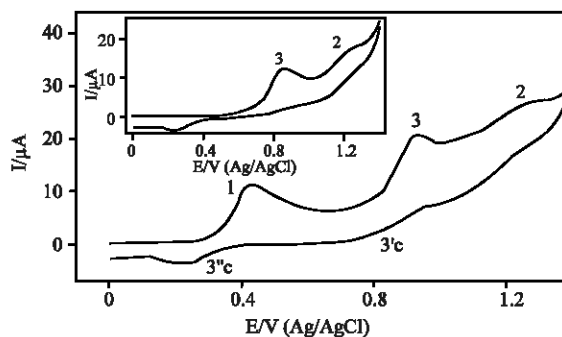


Fig. 4: Cyclic voltammogram of  $1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  in DMSO-TEAP ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) at GCE; scan rate  $0.1 \text{ V sec}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ . Inset shows the CV of  $\text{H}_2\text{L}_2$  ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in the same solution

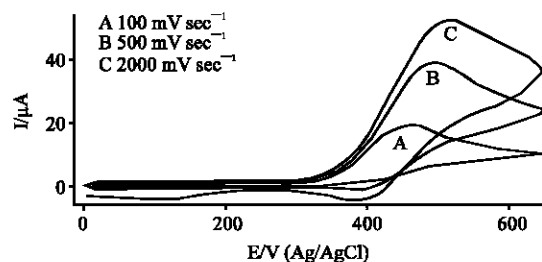


Fig. 5: Cyclic voltammograms of  $2 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  at different sweep rates

oxidative peaks (1, 3 and 2) at  $25^\circ\text{C}$  and at a sweep rate of  $100 \text{ mV sec}^{-1}$ . The two anodic processes (peak 3 and 2) together with the cathodic peaks ( $3'c$  and  $3''c$ ) are a result of the redox processes of  $\text{H}_2\text{L}_2$  and  $\text{H}_2\text{L}_4$  ligands. These signals are also observed in the CV of  $\text{H}_2\text{L}_2$  and  $\text{H}_2\text{L}_4$  under similar conditions. Not that the reverse scan at  $1100 \text{ mV}$  rises the appearance of peaks  $3'c$  and  $3''c$  indicating the association of these peaks and peak 3. The peaks 3 and 2 are tentatively attributed to the irreversible oxidation of the naphthyl group and NH group, respectively. The peak 1 may be assigned to the Ni(III)/Ni(II) redox couple.

On the other hand, we can note that on increasing the scan rate, for  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  at  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ , from  $100$  to  $2000 \text{ mV sec}^{-1}$  (Fig. 5), the oxidation-reduction waves become more reversible-like. Probably this change is due to increase of scan rate and diffusion problems occur (Perez *et al.*, 2005). This may be also due to the fact that the electron transfer reaction is followed by a chemical reaction. Note that the  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  complexes do not show the same behavior over the range of studied voltage sweep rates.

The peak current  $I_p$ , for oxidation peak 1 increased linearly with bulk solution concentration of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  over the concentration range  $0.5\text{-}2\text{ mmol L}^{-1}$ . At concentrations higher than  $2\text{ mmol L}^{-1}$  this increase was less than linear. Furthermore, it was shown that  $I_p$  increases linearly as a function of square root of the voltage sweep rate over the sweep rate range  $100\text{-}2000\text{ mV sec}^{-1}$  at complex concentrations  $\leq 2\text{ mmol L}^{-1}$ . At higher concentrations, the current increases with increasing square root of the voltage sweep rate, but was found to be non-linear. Moreover, the RDE study shows that for complex concentrations  $\leq 2\text{ mmol L}^{-1}$ , the limiting current increases linearly with increasing electrode rotation speed. At higher complex concentrations, this increase was found to be of curved shape. These behaviors indicate that the peak 1 oxidation of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  is a diffusion controlled reaction over the entire range of voltage sweep rate studied at complex concentrations  $\leq 2\text{ mmol L}^{-1}$ . At higher complex concentrations ( $>2\text{ mmol L}^{-1}$ ), the current is governed by the rate of the charge transfer or of a chemical reaction. Moreover, it is possible to suggest that the formation of Ni(III) complexes undergoes an electron transfer followed by relatively fast chemical reaction, which probably results in the partial dissociation of the complexes.

On the other hand, a controlled-potential preparative electrolysis was carried out in a divided cell. An exhaustive oxidation of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  was performed at constant potential ( $500\text{ mV}$ ). The anolyte was  $20\text{ mL}$  of  $0.5\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  solution. A Pt electrode was used as the cathode. The result indicates that approximately 1 electron was transferred per molecule ( $n = 1.2$ ). Since the peak currents  $I_{pa}$  for all the complexes studied have approximately the same value, the number of electron involved in the oxidation of Ni(II) is 1 (for all the complexes). After exhaustive oxidation of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ , the resulting solution was scanned from 0 to  $1400\text{ mV}$ , the oxidized complex did not exhibit any oxidation signal  $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)}$  as shown in Fig. 6.

The electrochemical data of  $2\text{ mM}$  nickel complexes studied are summarized in Table 3. A change in the formal potentials of the nickel(III)/nickel(II) couples, which occurs upon ligand substitution along this series is observed. A comparison of the redox potentials of the  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  complexes where both ligands  $\text{H}_2\text{L}_3$  and  $\text{H}_2\text{L}_4$  have the same set of donor atoms but differ in the size of central chelating agents shows that the nickel(III) complex  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  is more stable thermodynamically, i.e., the Ni(III)/Ni(II) potential is lowered by  $140\text{ mV}$ . The same result was obtained by comparing the redox potentials of  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$ . The Ni(III)/Ni(II) potential is, here, lowered by  $150\text{ mV}$ . The lower oxidation potentials of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  and

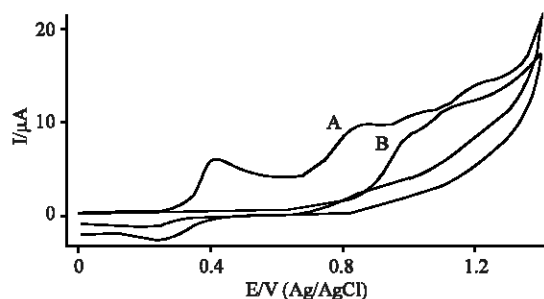


Fig. 6: Cyclic voltammograms of  $0.5\text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  before (A) and after (B) exhaustive oxidation

Table 3: Cyclic voltammetric data of the studied complexes\*

Complex	Ep (V)				
	Ep <sub>a</sub> (1)	Ep <sub>a</sub> (2)	Ep <sub>a</sub> (3)	Ep <sub>c</sub> (3 <sup>c</sup> )	Ep <sub>c</sub> (3 <sup>c</sup> )
$[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$	0.58	1.22	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$	0.43	1.28	0.95	0.81	0.23
$[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$	0.55	1.23	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$	0.41	1.25	0.94	0.81	0.23

\*c =  $2\text{ mmol L}^{-1}$  in DMSO solution ( $0.1\text{ mol L}^{-1}$   $\text{N}(\text{Et})_4\text{ClO}_4$ ), E values (V versus Ag/AgCl/ $3\text{ mol L}^{-1}$  KCl), Scan rate  $100\text{ mV sec}^{-1}$ , Ep<sub>a</sub> and Ep<sub>c</sub> are the anodic and cathodic peak potentials, respectively

$[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  could be a result of the ability of naphthyl group to stabilize this oxidation state to a greater extent than phenyl group (Table 3). In fact, the substitution of the phenyl by naphthyl fragment causes an increase in aromatic character. This increase in aromatic character is enough to produce the observed negative shift in the formal potential. The electron density at the metal center is also enhanced as the aromatic character rises, thus facilitating its oxidation. In other respects, comparing the redox potentials of  $[\text{Ni}(\text{HL}_2)_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HL}_4)_2]$  on the one hand and those of  $[\text{Ni}(\text{HL}_1)_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HL}_3)_2]$  on the other hand shows a small negative shift of the Ni(III)/Ni(II) potential, indicating a weak effect of the  $\text{CH}_3$  group.

## CONCLUSION

In this study, we could synthesize Ni(II) hydrazone derivatives complexes containing nitrogen and oxygen donor atoms. The structure determinations of ligands and their complexes were established by elemental analysis, magnetic moments and UV, IR and  $^1\text{H-NMR}$  spectra. In all complexes, the geometry around the nickel(II) ions is square planar. It was suggested that the ligands exist in two forms (free and hydrogen-bonded). Electrochemistry data show that the Ni(II) complexes displayed Ni(III)/Ni(II) couples irreversible waves and that the substitution of the phenyl by naphthyl fragments causes a large enough increase in aromatic character to produce a negative shift in the formal potential.

## REFERENCES

- Armstrong, C.M., P.V. Bernhardt, P. Chin and D.R. Richardson, 2003. Structural variations and formation constants of first-row transition metal complexes of biologically active aroylhydrazones. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6: 1145-1156.
- Bakir, M., I. Hassan, T. Johnson, O. Brown, O. Green, C. Gyles and M.D. Coley, 2004. X-ray crystallographic, electrochemical and spectroscopic properties of 2-pyridinio 2-pyridyl ketone phenyl hydrazonechloride hydrate. *J. Mol. Struct.*, 688: 219-222.
- Becker, R.S. and F. Chagneau, 1992. Comprehensive investigation of the photophysics, photochemistry and kinetics of a wide variety of photochromic hydrazones in various solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 1373-1381.
- Bellamy, L.J., 1958. *The infrared Spectra of Complex Molecules*. 1st Edn., Wiley, New York.
- Bour, J.J., P.J.M.W.L. Birker and J.J. Steggerda, 1971. Copper(III) and nickel(III) complexes of biuret and oxamide. *Inorg. Chem.*, 10: 1202-1205.
- Bulanov, O., B.S. Luk'yanov, V.A. Kogan, N.V. Stankevich and V.V. Lukov, 2002. Photo and thermochromic spirans. New metal chelates based on azomethines and hydrazones containing a spiropyran fragment. *Russ. J. Coord. Chem.*, 28: 46-49.
- Bullock, J.I. and H.A. Tajmir-Riahi, 1978. Schiff-base complexes of the lanthanoids and actinoids. Part 1. Lanthanoid(III) halide complexes with the un-ionised form of NN'-ethyl-enebis (salicylideneimine) and related bases. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1: 36-39.
- Cervera, B., J.L. Sanz, M.J. Ibanez, G. Vila and F.L. Loret *et al.*, 1998. Stabilization of copper(III) complexes by substituted oxamate ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5: 781-790.
- Chandra, S. and R. Kumar, 2004. Synthesis and spectral studies on mononuclear complexes of chromium (III) and manganese(II) with 12-membered tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> and N<sub>4</sub> donor macrocyclic ligands. *Trans. Mater. Chem.*, 29: 269-275.
- Chandra, S. and R. Kumar, 2005. Electronic, cyclic voltammetry, IR and EPR spectral studies of copper(II) complexes with 12-membered N<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> donor macrocyclic ligands. *Spectrochim. Acta Part A*, 65: 437-446.
- Chandra, S., L.K. Gupta and Sangeetika, 2005. Spectroscopic, cyclic voltammetric and biological studies of transition metal complexes with mixed nitrogen-sulphur (NS) donor macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A*, 62: 453-460.
- Chandra, S., R. Kumar and R. Singh, 2006. Nickel(II) complexes with different chromospheres containing macrocyclic ligands: Spectroscopic and electrochemical studies. *Spectrochim. Acta Part A*, 65: 215-220.
- Feigl, R., 1982. *Spot Test in Organic Analysis*. 6th Edn., Elsevier, Amsterdam, pp: 470-483. ISBN-10: 0444409297.
- Ferraro, J.R., 1971. *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. 1st Edn., Plenum Press, New York. pp: 102 and 223. ISBN-0-306-30453-8.
- Geary, W.J., 1971. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coord. Chem. Revs.*, 7: 81-122.
- Hadjoudis, E. and I.M. Mavridis, 2004. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: Structural aspects. *Chem. Soc. Revs.*, 33: 579-588.
- Jacques, P., 1984. Substituent effects on the tautomerism and photochromism exhibited by a series of hydroxyazo cationic dyes for polyester fibres. *Dyes Pigments*, 5: 351-370.
- Larabi, L., Y. Harek, A. Reguig and M.M. Mostafa, 2003. Synthesis, structural study and electrochemical properties of copper(II) complexes derived from benzene- and p-toluenesulphonylhydrazones. *J. Serb. Chem. Soc.*, 68: 85-95.
- Lever, A.B.P., 1968. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2nd Edn., Elsevier, Amsterdam, pp: 534-544. ISBN-0-444-42389-3.
- Margerum, D.W., K.L. Chellappa, F.P. Bossu and G.L. Burce, 1975. Characterization of a readily accessible copper(III)-peptide complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 97: 6894-6896.
- Nicholson, R.S. and I. Shain, 1964. Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Anal. Chem.*, 36: 706-723.
- Perez, F.R., L. Basaez, J. Belmar and P. Vanisek, 2005. Cyclic voltammetry of 1-(n-hexyl)-3-methyl-5-pyrazolone-based enamines and their chloromanganese(III) and nitridomanganese(I) complexes. *J. Chil. Chem. Soc.*, 50: 87-97.
- Rao, C.N.R., 1975. *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*. 3rd Edn., Plenum Press, New York, ISBN-0-408-70624-4, pp: 33-48.
- Razmi-Nerbin, H. and M.H. Pournaghi-Azar, 2002. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. *J. Solid State Electrochem.*, 6: 126-133.



- Ruiz, R., C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart and Y. Journaux *et al.*, 1997. Stabilization of copper(III) complexes by disubstituted oxamides and related ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5: 745-751.
- Sacconi, L., 1966. Four, five and six coordinated complexes of 3D metals with substituted salicylaldimines. *Coord. Chem. Rev.*, 1: 192-204.
- Schmidt, I. and P.J. Chmielewski, 2003. Nickel(II) complexes of 21-C-alkylated invertedporphyrins: Synthesis, protonation and redox properties. *Inorg. Chem.*, 42: 5579-5593.
- Schmitt, J.L., A.M. Stadler, N. Kyritsakas and J.M. Lehn, 2003. Helicity-encoded molecular strands: Efficient access by the hydrazone route and structural features. *Helv. Chim. Acta*, 86: 1598-1624.
- Vogel, A.I., 1989. *Text Book of Practical Organic Chemistry*. 5th Edn., Longmann, New York, ISBN-0-582-46236-3, pp: 873-878.
- Wong, J.L. and F.N. Bruscato, 1968. Photochromism of quinolylyhydrazones. *Tetrahedron Lett.*, 9: 4593-4596.
- Zady, M.F., F.N. Bruscato and J.L. Wong, 1975. Structural criteria for hydrazone photochromism in solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1: 2036-2039.

## Résumé

La chimie de coordination des complexes des métaux de transition à état d'oxydation élevé est un secteur d'importance considérable, en raison de leur signification biologique comme modèles des enzymes redox et de leurs propriétés potentiellement utiles en tant qu'oxydants catalytiques. La voltampérométrie cyclique a fourni davantage, l'évidence pour la stabilisation de l'état d'oxydation élevé pour différents métaux de transition. Le présent travail est consacré à la synthèse et la caractérisation des complexes de Ni(II), Cu(II), et Co(II) avec les ligands benzène- et p-toluènesulfonylhydrazones dérivés du salicylaldéhyde et de l'hydroxy-2 naphthaldéhyde-1. Ces composés sont caractérisés sur la base de l'analyse élémentaire, susceptibilité magnétique, analyses spectroscopiques (UV-Visible, IR et <sup>1</sup>H-RMN), et des mesures de conductivité. Tous ces complexes isolés à l'état solide se comportent en non électrolytes dans le DMF. Le comportement électrochimique de ces complexes est étudié dans le DMSO et le DMF par voltampérométrie cyclique (CV), électrode à disque tournant (RDE) et coulométrie. Ces complexes présentent un pic irréversible pour les différents couples redox utilisés. On s'est intéressé à l'influence du solvant et du ligand sur le déplacement du potentiel formel.

**Mots clés :** sulfonylhydrazone, complexes de Ni(II), Cu(II), Co(II), voltampérométrie cyclique, électrode à disque tournant.

## Abstract

The coordination chemistry of transition metal complexes in high oxidation state is an area of considerable importance due to their biological significance as models of redox enzymes and their potentially useful properties as catalytic oxidizers. The cyclic voltammetry provided further, the evidence for the stabilization of the high state for different transition metal oxidation. The synthesis and characterization of benzene- and p-toluenesulfonylhydrazones derived from salicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and their Ni (II), Cu (II) and Co (II) complexes are reported. These compounds are characterized on the basis of elemental analysis, magnetic susceptibility, spectroscopic analysis (UV-Visible, IR and <sup>1</sup>H-NMR), and conductivity measurements. All the isolated solid complexes are none-conducting in DMF. The electrochemical behavior of these complexes is studied in DMSO and DMF by cyclic voltammetry (CV), rotating disk electrode (RDE) and coulometry. These complexes exhibit an irreversible peak for different redox couples used. We were interested in the influence of solvent and ligand on the shift in the formal potential.

**Key words :** sulfonylhydrazone, Ni(II), Cu(II), Co(II) complexes, cyclic voltammetry, rotating disc electrode

## ملخص

تشكل الكيمياء التناسقية لمعدّات المعادن الانتقالية عند حالة التأكسد المرتفعة قطاع ذو أهمية معتبرة لدلالاتها البيولوجية كنماذج للأنزيمات الأوكسدة-الارجاعية و لخصائصها النافعة كمؤكسدات للتحفيز. وفرت الفولتوميترية الحلقية المزيد من السهولة في تعيين استقرار حالة التأكسد المرتفعة لمختلف المعادن الانتقالية. يهدف هذا العمل إلى تحضير و تعيين معدّات النيكل، النحاس و الكوبلت ثنائية التكافؤ مع مرتبّطات البنزين و الباراتولين سولفونيل هيدرازون المشتقة من الساليسيلالدهيد و 2- هيدروكسي 1- نافتالدهيد. تمّ تعيين هذه المركبات على أساس التحليل العنصري، العزم المغنطيسي، التحليل الطيفي و قياسات الناقلية. كل هذه المعدّات المفصولة في الحالة الصلبة لديها سلوك غير ناقل في ثنائي ميثيل الفورماميد. تمّ دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه المعدّات في ثنائي ميثيل السولفوكسيد و ثنائي ميثيل الفورماميد باستعمال الفولتوميترية الحلقية، المسرى ذو الأسطوانة الإلتقافية و الكولومتريّة. أعطت هذه المعدّات موجة لا عكوسة لمختلف الثنائيات الأوكسدة-الارجاعية المستعملة. كما درسنا تأثير المذيب و المرتبّط على إنزياح كمون التأكسد.